# COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

# DES SÉANCES

# DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

# COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

# DES SÉANCES

# DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

**PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,**

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

**TOME DEUX CENT CINQUANTIÈME.**

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1960.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1960

# ÉTAT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

AU 1er JANVIER 1960.

## SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

### SECTION Ire. — *Géométrie.*

MM.
HADAMARD (*Jacques*-Salomon), G. C. ✲.
JULIA (*Gaston*-Maurice), G. O. ✲, ✠.
MONTEL (*Paul*-Antoine), G. O. ✲.
DENJOY (*Arnaud*), O. ✲.
GARNIER (Édouard-Louis-Marie-*René*), O. ✲.
FRÉCHET (René-*Maurice*), O. ✲.

### SECTION II. — *Mécanique.*

VILLAT (*Henri*-René-Pierre), C. ✲.
CAQUOT (*Albert*-Irénée), G. C. ✲, ✠.
PÉRÈS (*Joseph*-Jean-Camille), C. ✲.
BEGHIN (*Henri*), C. ✲.
ROY (Paul-Mary-Ferdinand-*Maurice*), C. ✲.
LERAY (*Jean*), ✲.

### SECTION III. — *Astronomie.*

MAURAIN (*Charles*), G. O. ✲.
FAYET (*Gaston*-Jules), O. ✲.
DANJON (*André*-Louis), C. ✲, ✠.
BAILLAUD (*Jules*), O. ✲, ✠.
COUDER (*André*-Joseph-Alexandre), O. ✲.
DARMOIS (*Georges*-Ernest), O. ✲, ✠.

### SECTION IV. — *Géographie et Navigation.*

BARRILLON (*Émile-Georges*), G. O. ✲.
COT (*Donatien*), G. O. ✲.
POIVILLIERS (*Georges*-Jean), C. ✲, ✠.
TARDI (*Pierre*-Antoine-Ernest), C. ✲, ✠.
BRARD (*Roger*-Émile-Marie), C. ✲.
. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

### Section V. — *Physique.*

MM.
Ribaud (*Gustave*-Marcel), C. ✱, ✠.
Leprince-Ringuet (*Louis*-Marie-Edmond), O. ✱.
Perrin (*Francis*-Henri-Jean-Siegfried), C. ✱.
Trillat (*Jean-Jacques*-Marie-Joseph), O. ✱.
Lecomte (*Jean*), O. ✱.
.....................

## SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES.

### Section VI. — *Chimie.*

Bertrand (*Gabriel*-Émile), G. O. ✱.
Delépine (Stéphane-*Marcel*), C. ✱.
Pascal (*Paul*-Victor-Henri), C. ✱.
Dufraisse (*Charles*-Robert), C. ✱.
Chaudron (*Georges*-Léon), O. ✱, ✠.
.................................

### Section VII. — *Géologie.*

Jacob (*Charles*-François-Etienne), C. ✱, ✠.
Grandjean (*François*-Alfred), O. ✱.
Fallot (*Paul*), O. ✱, ✠.
Pruvost (*Pierre*-Eugène-Marie-Joseph), O. ✱.
Piveteau (Jacques-Honoré-*Jean*-Marie), ✱.
Wyart (*Jean*-Léon), O. ✱.

### Section VIII. — *Botanique.*

Souèges (Étienne-Charles-*René*), O. ✱.
Heim (*Roger*-Jean), O. ✱, ✠.
Combes (*Raoul*-Pierre-Émile), O. ✱.
Humbert (Jean-*Henri*), O. ✱, ✠.
Plantefol (*Lucien*), O. ✱, ✠.
Gautheret (*Roger*-Jean), ✱, ✠.

### Section IX. — *Zoologie.*

Roubaud (*Émile*-Charles-Camille), C. ✱.
Wintrebert (*Paul*-Marie-Joseph), ✱.

MM.

FAGE (Baptiste-*Louis*), C. ❋.
GRASSÉ (*Pierre*-Paul), O. ❋.
CHAMPY (Paul-Émile-*Christian*), O. ❋, ✠.
FAURÉ-FREMIET (*Emmanuel*), O. ❋

### SECTION X. — *Économie rurale.*

LEMOIGNE (*Maurice*-Auguste), C. ❋.
GUINIER (Marie-Joseph-Jean-Baptiste-*Philibert*), C. ❋.
DUJARRIC DE LA RIVIÈRE (Auguste-*René*), C. ❋, ✠
FABRE (*René*-Jean-Marie), C. ❋.
BRESSOU (*Clément*-Jean-Pierre-François-Emmanuel), O. ❋, ✠.
FONTAINE (*Maurice*-Alfred), ❋.

### SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie.*

PORTIER (*Paul*), C. ❋.
BINET (*Léon*-René), G. C. ❋, ✠.
LAUBRY (*Charles*), G. O. ❋.
GUILLAIN (*Georges*-Charles), C. ❋.
BAZY (Pierre-Jean-*Louis*), C. ❋, ✠.
ALLAINES (*François*-Louis-Paul DE GAUDART D'), G. O. ❋, ✠.

## SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

BROGLIE (*Louis*-Victor-Pierre-Raymond, prince DE), G. O. ❋, pour les Sciences mathématiques et physiques.
COURRIER (Marie-Jules-Constant-*Robert*), C. ❋, ✠, pour les Sciences chimiques et naturelles.

## ACADÉMICIENS LIBRES.

BROGLIE (Louis-César-Victor-*Maurice*, duc DE), G. O. ❋.
GRAMONT (*Armand*-Antoine-Auguste-Agénor, duc DE), G. O. ❋.
GUTTON (Antoine-Marie-*Camille*), C. ❋.
DUCLAUX (*Jacques*-Eugène), O. ❋, ✠.
PÉRARD (*Albert*-Gustave-Léon), C. ❋. ✠.
RAMON (*Gaston*-Léon), G. C. ❋.
HACKSPILL (*Louis*-Jean-Henri), O. ❋, ✠.
TRÉFOUËL (*Jacques*-Gustave-Marie), C. ❋.

MM.

LACASSAGNE (*Antoine*-Marcellin-Bernard), O. ✻.

DASSAULT (Darius-*Paul*), G. C. ✻, ✠, ✠.

## MEMBRES NON RÉSIDANTS.

CAMICHEL (*Charles*-Moïse), C. ✻, au Cap Dorat, par Lavaur (Tarn).

SERGENT (Étienne-Louis-Marie-*Edmond*), C. ✻, ✠, à Alger.

BOUIN (André-*Pol*), O. ✻, à Vendresse (Ardennes).

DUPOUY (*Gaston*-Léopold), C. ✻, à Toulouse.

GUYÉNOT (*Émile*-Louis-Charles), ✻, à Genève (Suisse).

NÉEL (*Louis*-Eugène-Félix), C. ✻, ✠, à Grenoble.

ESCANDE (*Léopold*-Charles-Marie-Jean-Baptiste), O. ✻, à Toulouse.

MALLEMANN (*René*-Jean-Gérard-Henri DE), ✻, à Ingrandes-sur-Loire (Maine-et-Loire).

VANDEL (*Albert*-Pôl-Marie), O. ✻, à Toulouse.

DELÉPINE (*Gaston*-Georges), ✻, à Lille.

MORET (*Léon*-Marie-Louis), O. ✻, ✠, à Grenoble.

MILLOUX (Paul-*Henri*), O. ✻, à Caudéran (Gironde).

## APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

PORTEVIN (*Albert*-Marcel-Germain-René), G. O. ✻, à Paris.

CHEVENARD (*Pierre*-Antoine-Jean-Sylvestre), C. ✻, à Paris.

DARRIEUS (*Georges*-Jean-Marie-Eugène), O. ✻, ✠, à Houilles (Seine-et-Oise).

PARODI (*Hippolyte*), C. ✻, ✠, à Paris.

PERRIN (*René*-Marie-Victor), O. ✻, à Paris.

LÉAUTÉ (*André*-Pierre-Marcel), C. ✻, ✠, à Paris.

## ASSOCIÉS ÉTRANGERS.

BORDET (*Jules*-Jean-Baptiste-Vincent), G. C. ✻, à Bruxelles.

LA VALLÉE POUSSIN (*Charles*-Jean-Gustave-Nicolas DE), C. ✻, à Boitsfort (Belgique).

BOHR (*Niels* Henrik David), O. ✻, à Copenhague.

HAAS (*Wander Johannes* DE), O. ✻, à Lœnersloot (Pays-Bas).

RUSSELL (Sir Edward *John*), à Woodstock, Oxon (Angleterre).

RAMAN (Sir *Chandrasekhara Venkata*), à Bangalore (Indes).

KARRER (*Paul*), O. ✻, à Zurich (Suisse).

SIEGBAHN (Karl *Manne* Georg), C. ✻, à Stockholm.

MM

KÁRMÁN (Théodore DE), O. ✻, à Pasadena (Californie).
BRAGG (Sir William *Lawrence*), à Londres.
SPENCER JONES (Sir *Harold*), à Bexhill-on-Sea, Sussex (Angleterre).
WAKSMAN (*Selman* Abraham), C. ✻, à New Brunswick (New Jersey).
BERNSTEIN (*Serge*), à Moscou.
HOUSSAY (*Bernardo* Alberto), C. ✻, à Buenos Aires.
HOLMES (*Arthur*), à Edimbourg (Ecosse).
KEILIN (*David*), à Cambridge (Angleterre).
GÄUMANN (*Ernst*), à Zurich.
BLALOCK (*Alfred*), ✻, à Baltimore (Maryland).
SEVERI (*Francesco*), ✻, à Rome.
COURNAND (*André*-Frédéric), O. ✻, ✠, à New York.

# CORRESPONDANTS.

## SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES.

### SECTION Ire. — *Géométrie* (10).

NÖRLUND (*Niels Erik*), C. ✻, à Copenhague.
VINOGRADOV (*Ivan* Matveevitch), à Moscou.
POLYA (*George*), à Palo Alto (Californie).
SIERPINSKI (*Waclaw*), O. ✻, à Varsovie.
SIEGEL (*Carl* Ludwig), à Göttingen (Allemagne).
MORSE (Harold *Marston*), ✻, ✠, à Princeton (New Jersey).
LEFSCHETZ (*Salomon*), à Princeton (New Jersey).
LITTLEWOOD (*John* Edensor), à Cambridge (Angleterre).
.............................................
.............................................

### SECTION II. — *Mécanique* (10).

THIRY (*René*-Paul-Eugène), O. ✻, à Malakoff (Seine).
RIABOUCHINSKY (*Dimitri* Pavlovitch), à Paris.
BOULIGAND (*Georges*-Louis), O. ✻, à Paris.
TIMOSHENKO (*Stephen*), à Palo Alto (Californie).

MM.

TAYLOR (Sir *Geoffrey Ingram*), à Cambridge (Angleterre).
COLONNETTI (*Gustavo*), O. ✻, à Rome.
KAMPÉ DE FÉRIET (Marie-*Joseph*), O. ✻, à Lille.
VAN DEN DUNGEN (*Frans* Henri Antoine), à Boitsfort (Belgique).
DRYDEN (*Hugh* Latimer), à Washington.
MAZET (*Robert*-Jean-Sosthène), ✻, à Poitiers.

SECTION III. — *Astronomie* (10).

BOSLER (*Jean*), O. ✻, à Marseille.
HERTZSPRUNG (*Ejnar*), à Tølløse (Danemark).
SHAPLEY (*Harlow*), à Peterborough (New Hampshire).
STRATTON (*Frederick* John Marrian), ✻, à Cambridge (Angleterre).
DAUVILLIER (*Alexandre*-Henri-Georges), à Bagnères (Hautes-Pyrénées).
LINDBLAD (*Bertil*), à Saltsjöbaden (Suède).
OORT (*Jan* Hendrik), à Leyde (Pays-Bas).
SWINGS (*Pol* Félix Ferdinand), à Esneux (Belgique).
STRUVE (*Otto*), à Berkeley (Californie).
AMBARTSUMIAN (*Victor* Amazaspovitch), à Burakan (Arménie).

SECTION IV. — *Géographie et Navigation* (10).

VENING MEINESZ (*Felix Andries*), à Amersfoort (Pays-Bas).
POISSON (Victor-Marie-Augustin-*Charles*), ✻, ✠, à Tananarive (Madagascar).
KOCH (*Lauge*), O. ✻, à Copenhague.
ROUCH (*Jules*-Alfred-Pierre), O. ✻, ✠, à Monte-Carlo.
MONOD (André-*Théodore*), O. ✻, à Dakar.
HAVELOCK (Sir *Thomas Henry*), à Newcastle on Tyne (Angleterre).
LAMBERT (*Walter Davis*), à Canaan (Connecticut).
PÉLISSIER (*Léon*-Alexandre-Melchior), O. ✻, à Sanary-sur-Mer (Var).
BAULIG (*Henri*), O. ✻, à Strasbourg.
COUTAGNE (*Aimé*), ✻, à Saint-Genis-Laval (Rhône).

SECTION V. — *Physique* (10).

HULUBEI (*Horia*), O. ✻, à Bucarest.
FORTRAT (*René*-Lucien), O. ✻, à Grenoble.
HENRIOT (*Émile* Jean Charles), O. ✻, ✠, à Boitsfort (Belgique).
BLACKETT (*Patrick* Maynard Stuart), à Londres.
ANDRADE (Edward Neville *da Costa*), ✻, à Londres.
FOËX (*Gabriel*-Gustave), ✻, ✠, à Strasbourg.
WEISSKOPF (*Victor* Frederick), à Cambridge (Massachusetts).

MM.
SKOBELTZYNE (*Dmitry* Vladimirovitch), à Moscou.
ROUSSET (*Auguste*), ✵, à Bordeaux.
. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

## SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES.

### SECTION VI. — *Chimie* (10).

LOCQUIN (Émile-*René*), ✵, à Lyon.
ROBINSON (Sir *Robert*), C. ✵, à Londres.
BRINER (*Émile*), ✵, à Genève.
EULER-CHELPIN (*Hans* Karl August Simon VON), à Stockholm.
CORNUBERT (*Raymond*-Alexandre-Louis), O. ✵, à Laxou-Nancy.
ANDRIEUX (*Jean*-Lucien), O. ✵, à Grenoble.
MOUSSERON (*Max*-Jean), ✵, à Montpellier.
TIAN (*Albert*), O. ✵, à Marseille.
. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .
. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

### SECTION VII. — *Géologie* (10).

FOURMARIER (*Paul* Frédéric Joseph), ✵, à Liège (Belgique).
PAULING (*Linus* Carl), à Pasadena (Californie).
BESAIRIE (*Henri*-Michel-Édouard), O. ✵, à Tananarive (Madagascar).
ROYER (*Louis*-Michel), O. ✵, à Alger.
READ (*Herbert Harold*), à Londres.
DUPARQUE (*André*-Benjamin-Louis-Eugène), ✵, à Lille.
PEYER (*Bernhard*), à Zurich.
COLLIGNON (*Maurice*-Jules-Marie), C. ✵, ✠, à Gières (Isère).
. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .
. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

### SECTION VIII. — *Botanique* (10).

BOULY DE LESDAIN (*Maurice*-Léopold-Joseph), à Lille.
DANGEARD (*Pierre*-Jean-Louis), O. ✵, ✠, à Bordeaux.
EMBERGER (*Louis*-Marie), ✵, à Montpellier.
MELIN (Johannes Botvid *Elias*), à Upsal (Suède).
WENT (*Frits* Warmott), à Pasadena (Californie).
MARTENS (*Pierre* Édouard), à Louvain (Belgique).
FERNANDES (*Abilio*), à Coïmbra (Portugal).

MM.
TAYLOR (*William-Randolph*), à Ann Arbor (Michigan).
CORSIN (Pierre-Marie, dit *Paul*), ⚜, à Lille.
. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

### SECTION IX. — *Zoologie* (10).

ANCEL (*Paul*-Albert), ✠, à Paris.
BEAUCHAMP (Charles-Alfred-*Paul* MARAIS DE), ⚜, à Paris.
POLICARD (*Albert*), C. ✠, ⚜, à Paris.
HARRISON (*Ross Granville*), à New Haven (Connecticut).
HUXLEY (*Julian* Sorell), à Londres.
DAVYDOFF (*Constantin*), à Sceaux (Seine).
DE BEER (Sir *Gavin* Rylands), ✠, à Londres.
ANCONA (*Umberto* D'), ⚜, à Padoue (Italie).
BRIEN (*Paul* Louis Philippe), à Bruxelles.
POISSON (*Raymond*-Alfred), ✠, à Rennes.

### SECTION X. — *Économie rurale* (10).

TSCHERMAK VON SEYSENEGG (*Erich*), à Vienne (Autriche).
WALLACE (*Thomas*), à Bristol (Angleterre).
PALLMANN (*Hans* Adolf), à Zurich (Suisse).
FLÜCKIGER (*Gottlieb*), à Berne (Suisse).
JORET (François-Louis-*Georges*-Jules), O. ✠, à Amiens.
MIÈGE (*Émile*), O. ✠, ⚜, à Rabat (Maroc).
CURASSON (*Georges*-Maurice-Charles), O. ✠, à Poligny (Jura).
GAUSSEN (*Henri*-Marcel), ✠, à Toulouse.
LUNDEGÅRDH (*Henrik* Gunnar), à Penningby (Suède).
KÜHNHOLTZ-LORDAT (Marie-Ernest-Frédéric-*Georges*), O. ✠, ⚜, à Montpellier.

### SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie* (10).

HOLMGREN (*Israël*), C. ✠, à Ekerö (Suède).
REMLINGER (*Paul*-Ambroise), C. ✠, à Tanger (Maroc).
ADRIAN (*Edgar Douglas*, Lord), ✠, à Cambridge (Angleterre).
HEYMANS (*Corneille* Jean François), à Gand (Belgique).
MOURIQUAND (*Georges*-Émile-Jean-Achille-Paul), O. ✠, à Saint-Rambert-L'Ile-Barbe (Rhône).
HERMANN (*Henri*-Xavier), C. ✠, ⚜, à Lyon.
GIRAUD (Raoul-*Gaston*), C. ✠, ⚜, à Montpellier.
SANTY (*Paul*-Eugène), C. ✠, à Lyon.
BREMER (*Frédéric*), à Bruxelles.
VERNEJOUL (*Robert* DE), C. ✠, ⚜, à Marseille.

**Section XII.** — *Section des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie* (10).

MM.

WESTGREN ((*Arne* Fredrik), à Stockholm.
DEHALU (*Marcel* Jacques Joseph), C. ❋, à Liège (Belgique).
BRONK (*Detlev* Wulf), à New York.
TIMMERMANS (*Jean* Émile Charles), à Boitsfort (Belgique).
TISELIUS (*Arne* Wilhelm Kaurin), O. ❋, à Uppsala (Suède).
CASSINIS (*Gino*), à Milan (Italie).
ZERNIKE (*Frits*), à Groningen (Pays-Bas).
HEDVALL (*Johan Arvid*), à Göteborg (Suède).
STAUDINGER (*Hermann*), à Freiburg im Breisgau (Allemagne).
.............................................. ...



# COMPTES RENDUS

## DES SÉANCES

## DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

---

### SÉANCE DU LUNDI 4 JANVIER 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN PUIS DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

---

M. **Albert Portevin**, Président, fait connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des Recueils qu'elle publie et les changements survenus parmi les Membres, les Associés étrangers et les Correspondants pendant le cours de l'année 1959.

*État de l'impression des Recueils de l'Académie au 1er janvier 1960.*

*Comptes rendus des séances de l'Académie.* — Le tome 244 (1er semestre de 1957) est paru avec ses Tables et mis en distribution au cours de cette séance.

Les Tables du Tome 245 (2e semestre de 1957) ont été imprimées et envoyées.

Les Tables des Tomes 246 et 247 (1er et 2e semestres de 1958), 248 et 249 (1er et 2e semestres de 1959) sont sur fiches.

Les fascicules de ces 4 semestres ont paru chaque semaine régulièrement,

*Notices et discours.* — Le tome 4 est en préparation.

*Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sciences, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août* 1835.

Un volume de Tables générales est à l'impression.

*Annuaire de l'Académie.* — L'Annuaire pour 1960 a paru; il est mis en distribution au cours de la présente séance.

## *Membres décédés depuis le 1er janvier 1959.*

*Section de Géographie et Navigation.* — M. **Georges Durand-Viel**, le 8 octobre, à Reims, Marne.

*Section de Physique.* — M. **Jean Cabannes**, le 31 octobre, aux Lecques, Var.

*Section de Chimie.* — M. **Paul Lebeau**, le 18 novembre, à Massy, Seine-et Oise.

## *Membres élus depuis le 1er janvier 1959.*

*Section de Physique.* — M. **Jean-Jacques Trillat**, le 12 janvier, en remplacement de M. **Frédéric Joliot**, décédé;

— M. **Jean Lecomte**. le 27 avril, en remplacement de M. **Eugène Darmois**, décédé.

*Section de Géologie.* — M. **Jean Wyart**, le 19 janvier, en remplacement de M. **Charles Mauguin**, décédé.

*Section de Zoologie.* — M. **Emmanuel Fauré-Fremiet**, le 23 février, en remplacement de M. **Maurice Caullery**, décédé.

*Membres non résidants.* — M. **Henri Milloux**, le 11 mai, à Caudéran, Gironde, en remplacement de M. **Pierre Lejay**, décédé.

## *Membres à remplacer.*

*Section de Géographie et Navigation.* — M. **Georges Durand-Viel**, mort à Reims, Marne, le 8 octobre 1959.

*Section de Physique.* — M. **Jean Cabannes**, mort aux Lecques, Var, le 31 octobre 1959.

*Section de Chimie.* — M. **Paul Lebeau**, mort à Massy, Seine-et-Oise, le 18 novembre 1959.

## *Correspondants décédés depuis le 1er janvier 1959.*

*Pour la Section de Géométrie.* — M. **Erhart Schmidt**, le 6 décembre, à Berlin-Steglitz.

*Pour la Section Mécanique.* — M. **Albert Thuloup**, le 11 mars, à Grasse, Alpes-maritimes;

— M. **Louis Roy**, le 13 juillet, à Castres, Tarn.

*Pour la Section de Chimie.* — M. **Hilmar Johannes Backer**, le 29 avril, à Glimmen, Pays-Bas.

*Pour la Section des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie.* — M. **Balthasar Van der Pol**, le 6 octobre, à Wassenaar, Pays-Bas.

## *Correspondants élus depuis le 1er janvier 1959.*

*Pour la Section de Mécanique.* — M. **Hugh Latimer Dryden**, le 9 novembre, à Washington, en remplacement de M. **Louis Roy**, décédé ;

— M. **Robert Mazet**, le 16 novembre, à Poitiers, en remplacement de M. **Albert Thuloup**, décédé.

*Pour la Section de Géologie.* — M. **Maurice Collignon**, le 23 novembre, à Gières, Isère, en remplacement de M. **Gaston Delépine**, élu Membre non résidant.

*Pour la Section de Zoologie.* — M. **Raymond Poisson**, le 19 janvier, à Rennes, en remplacement de M. **Paul de Peyerimhoff de Fontenelle**, décédé.

*Pour la Section d'Économie rurale.* — M. **Georges Kuhnholtz-Lordat**, le 27 avril, à Montpellier, en remplacement de M. **Henri Hitier**, décédé.

*Pour la Section de Médecine et Chirurgie.* — M. **Frédéric Bremer**, le 9 novembre, à Bruxelles, en remplacement de M. **Jean Giaja**, décédé ;

— M. **Robert de Vernejoul**, le 9 novembre, à Marseille, en remplacement de M. **Louis Gallavardin**, décédé.

*Pour la Section des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie.* — M. **Arvid Hedvall**, le 16 mars, à Göteborg, Suède, en remplacement de M. **Irving Langmuir**, décédé ;

— M. **Hermann Staudinger**, le 16 mars, à Freiburg im Breisgau, Allemagne, en remplacement de M. **Édouard Houdremont**, décédé.

## *Correspondants à remplacer.*

*Pour la Section de Géométrie.* — M. **Henri Milloux**, élu Membre non résidant le 11 mai 1959 ;

— M. **Erhart Schmidt**, mort à Berlin-Steglitz, le 6 décembre 1959.

*Pour la Section de Physique.* — Sir **John Townsend**, mort à Oxford, Angleterre, le 16 février 1957.

*Pour la Section de Chimie.* — M. **Cecil Henry Desch**, mort à Amersham, Buckinghamshire Angleterre, le 19 juin 1958 ;

— M. **Hilmar Johannes Backer**, mort à Glimmen, Pays-Bas, le 29 avril 1959.

*Pour la Section de Géologie.* — M. **Reginald Aldworth Daly**, mort à Cambridge, Massachusetts, le 19 septembre 1957;

— M. **Léon Moret**, élu Membre non résidant, le 25 novembre 1957.

*Pour la Section de Botanique.* — M. **Henri Perrier de la Bâthie**, mort à Chambéry, le 2 octobre 1958.

*Pour la Section des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie.* — M. **Balthasar Van der Pol**, mort à Wassenaar, Pays-Bas, le 6 octobre 1959.

M. **Albert Portevin**, Président sortant, s'exprime en ces termes :

Mes Chers Confrères,

Voici que s'achève la présidence que votre bienveillance m'avait confiée, ce qui demeurera pour moi un grand honneur; je vous en garde une profonde reconnaissance et j'en conserve un agréable souvenir, car cette présidence comporte des satisfactions auxquelles ne manquent même pas celle d'une durée sagement limitée et celle d'être exempte de toute fatigue grâce à l'incomparable sagacité et l'inlassable sollicitude de nos deux secrétaires perpétuels : M. Louis de Broglie et M. Robert Courrier, secondés par le dévouement éclairé de nos secrétaires archivistes M. et Mme Pierre Gauja et de nos secrétaires de séances MM. Gérard Petiau et Didier Bertrand.

Je ne saurais trop les remercier et les complimenter de la belle équipe qu'ils réalisent et qui procure une tranquillité et une liberté d'esprit parfaites à celui qui tient le gouvernail que j'ai le plaisir de remettre en une main qu'on ne saurait plus experte et avertie, étant celle de M. l'Ingénieur général de la Marine, Émile-Georges Barrillon; et je demande à M. Louis Hackspill, l'éminent chimiste, de prendre, à son côté, le fauteuil de Vice-Président.

Avant de partir, permettez-moi de vous informer que l'Académie des Sciences ayant occupé cette année la présidence de l'Institut, j'ai eu ainsi l'occasion de constater que la Commission administrative de l'Institut s'était, dans sa dernière réunion [1], montrée favorable en principe au vœu que j'avais exprimé devant vous à plusieurs reprises, d'aménager, moyennant l'adjonction de quelque mobilier, notre salle dite « des pas perdus » en salle de réunion; ceci faciliterait les échanges de vues entre nous et avec ceux qui désirent nous rencontrer, notamment ceux venant de l'étranger.

Nous aurions ainsi notre « foyer » où viendraient se condenser, hors de notre salle de séances, ces conversations, certes utiles et fécondes comme

j'ai tenu à le faire ressortir récemment (²), mais qui créent ce « fonds sonore » si à la mode actuellement, sujet traditionnel des préoccupations et observations présidentielles.

(¹) 22 décembre 1959.
(²) Séance annuelle des prix de l'Académie des Sciences le 14 décembre 1959.

En prenant la Présidence, M. **Émile-Georges Barrillon** s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

Votre vote de 1958 m'amène à occuper aujourd'hui le fauteuil présidentiel. J'apprécie à sa valeur l'honneur que je vous dois et vous en remercie.

Les fonctions du président sont de faire respecter les règles de l'auguste maison et de les respecter lui-même. Me conformant à l'usage je vous adresse donc quelques mots sur les deux sujets imposés par une longue tradition.

Je dois d'abord remercier le président sortant et nos deux secrétaires perpétuels.

M. le Président Portevin est pour moi un ami de longue date. Il y a maintenant cinquante ans que nous avons fait connaissance à l'occasion d'une réunion de l'Association Franco-Belge pour l'Essai des matériaux de construction. L'ordre du jour appelait deux conférenciers. Le premier était Albert Portevin, le second votre président débutant. En revoyant le procès-verbal de cette séance, je constate avec peine que nous sommes les deux seuls survivants et puisque je suis ainsi amené à regarder en arrière, je ne puis vous cacher la profonde émotion qui m'étreint quand je compte que le collège électoral qui m'admit dans votre compagnie est réduit à quatorze confrères. Je souhaite ardemment que ce nombre se maintienne pendant ma présidence.

Dans sa conférence de 1910, M. Portevin parlait des résultats qu'il avait obtenus avec un appareil Shore et présentait des travaux étrangers sur la trempe des métaux. Il a par la suite été fidèle à ses premières amours qui l'ont amené au plus haut échelon parmi les métallurgistes. Cette fidélité est une de ses qualités et vous avez pu constater au cours de sa présidence qu'il est également fidèle aux vieilles amitiés personnelles. Je le remercie pour la bienveillance qu'il m'a montrée en me guidant pendant mon année de vice-présidence.

Quant à moi, je parlais en 1910 de la propagation des ondes de choc dans les assemblages rivés. Je n'ai pas été aussi fidèle que M. Portevin,

mais ne peux m'en accuser, car depuis cette époque le rivetage a été remplacé par la soudure et ceci doit nous rappeler une fois de plus que la technique évolue comme la Science et que des travaux qui nous ont coûté beaucoup de peine peuvent perdre tout intérêt en quelques années seulement.

Le respect que nous avons tous pour nos secrétaires perpétuels s'est encore accru cette année et je pense que, comme moi-même, vous avez souvent été étonnés par le prodigieux effort qu'ils poursuivent en menant de front leurs travaux personnels et l'écrasante charge que leur impose la publication des *Comptes rendus*. Lorsque je suis entré à l'Académie, le volume semestriel comptait 1500 pages; le premier semestre 1959 en compte près de 3 800. La seule lecture des *Comptes rendus* nécessite certainement pour chacun de vous un travail considérable et, de plus, pour vous former un jugement sur les candidats, vous êtes astreints à l'examen d'un nombre de pages aussi grand. Toutes ces lectures demandent le recours à plusieurs des encyclopédies groupées dans notre bibliothèque sous la rubrique « Usuels » et celà n'est pas suffisant, il faut encore pour se rendre compte de l'étape franchie par chaque auteur ou par chaque candidat recourir aux lumières des confrères d'une section spécialisée. Vous avez, en effet, certainement été frappés par le nombre des mots nouveaux dont la signification précise ne se trouve pas dans les dictionnaires et de même par le nombre des notations nouvelles. Dans un Mémoire récent les signes musicaux commencent à apparaître et je comprends qu'un imprimeur soit surpris lorsqu'il voit des signes bécarre dans une formule. Dans une récente Communication l'auteur se réfère à un Mémoire (présenté à un congrès international), contenant plus de 100 erreurs d'imprimerie. D'après ces exemples vous vous rendez compte du travail que donnent à nos Secrétaires perpétuels et à leurs assistants la publication de nos *Comptes rendus* et vous vous joindrez à moi pour leur exprimer à nouveau notre admiration la plus cordiale.

Nos *Comptes rendus* ne donnent cependant pas une idée complète de l'effort que vous fournissez tous. Vous avez certainement été frappés par quelques exposés récents faits au tableau par des confrères ne se contentant pas de présenter une Communication, mais ajoutant à cette présentation des considérations situant un travail particulier dans un cadre général et à la portée de tous. Il est très regrettable qu'il ne reste pas trace de ces exposés dans les *Comptes rendus*. Seule l'ampleur du travail déjà fourni par tous m'empêche de faire une proposition à ce sujet.

Dans son allocution précédant notre séance annuelle des prix, le Président Portevin signalait que les institutions humaines ne sont pas parfaites et que les critiques ne font pas défaut à l'Académie. Personnellement je n'ai pas eu d'échos de pareilles critiques et je ne pense pas qu'elles puissent être formulées par des observateurs se rendant compte de l'activité et de la profondeur du travail que vous fournissez dans notre Institution.

J'en arrive maintenant à mon deuxième sujet que vous attendez tous et qui traditionnellement doit avoir pour thème « le silence dans les séances ».

Je ne serai pas cette fois dans la tradition stricte.

Le principal intérêt, le principal charme de nos réunions est la possibilité des contacts entre confrères de disciplines différentes. A une époque où les œillères de la spécialisation apparaissent de plus en plus comme des cloisons étanches, tous sentent la nécessité d'un brassage des idées et celui-ci se fait surtout par les conversations. Je pense donc qu'il y a intérêt à intensifier ces conversations et à rechercher les moyens de les rendre plus fécondes.

Mes chers confrères, je vous sais pleins d'ardeur au travail et je vois devant vous beaucoup de travaux à entreprendre ou à poursuivre. Remettons-nous donc sans plus tarder à notre labeur coutumier et continuons nos utiles conversations.

## DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Paris, le 3 janvier 1960, de M. **Georges Darmois**, Membre de la Section d'Astronomie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **André Danjon**.

## CORRESPONDANCE,

M. **Gaston Julia** présente à l'Académie la reproduction photographique de la troisième édition, revue et corrigée, du *Cours d'Analyse de l'École polytechnique*, par Camille Jordan : tome I : *Calcul différentiel*; tome II : *Calcul intégral*; tome III : *Équations différentielles*. Cette reproduction a pu être réalisée, par l'imprimerie Gauthier-Villars, grâce au concours du Comité Henri Poincaré de l'École polytechnique.

M. **René Garnier** fait hommage du tome IV : *Équations différentielles, équations linéaires aux dérivées partielles, énoncés de problèmes d'examens*, de son *Cours de Mathématiques générales* (*Analyse et Géométrie*).

M. **Paul Pascal** fait hommage des deux derniers volumes parus de son *Nouveau traité de chimie minérale*, numérotés XVIII et XVI. Le premier comporte 944 pages et plus de 1 000 références bibliographiques, décrit

les sels et complexes du fer, du nickel et du cobalt, en collaboration avec feu le Professeur PAUL JOB et M. et M[me] CLÉMENT DUVAL. Le second, avec 1 195 pages et près de 10 000 références, est consacré aux halogènes, y compris l'astate, présentés par les professeurs LOUIS DOMANGE, ANDRÉ CHRÉTIEN, PAUL PASCAL et MOÏSE HAÏSSINSKY. Il se termine par l'étude du manganèse due à MM. MAX GELOSO et JACQUES FAUCHERRE, et le technétium et le rhénium décrits par M[lle] SUZANNE TRIBALAT.

M. **PIERRE DAVIDOU** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° KEITH SWAINGER. *Analysis of deformation.* Volume 4 : *Waves and Vibrations.*

2° *Ciba Foundation Colloquia on Ageing.* Volume 5. *The Lifespan of Animals.*

3° Gœthe neue Folge des Jahrbuchs der Gœthe-Gesellschaft. *Cuvier und Gœthe,* par HERMANN BRÄUNING-OKTAVIO.

4° Academia Sinica. Institute of scientific Information. *Science Abstracts of China : Chemistry and Chemical Technology,* 1-77; *Mathematical and Physical Sciences,* 1-91; *Technical Sciences,* 1-67.

## MEMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

### THÉORIE DES FONCTIONS. — *L'intégrale de Stieltjes.*

Note (*) de M. **Arnaud Denjoy.**

Cas où soit l'argument intégré, soit la métrique des ensembles, dépendent d'un paramètre et sont dérivables par rapport à lui.

Je conserve les notations de ma Note précédente.

Mesures : $\nu$ *relative*, $\mu$ *absolue*;

Espace $U(U_r$ cartésien$) = U^1 + U^2$; $E^1 = E.U^1$, $E^2 = E.U^2$; $\nu(E^1) = \nu_1(E) \geqq 0$, $\nu(E^2) = -\nu_2(E) \leqq 0$; $\nu = \nu_1 - \nu_2$; $\mu = \mu_1 + \mu_2$.

$A(a_i)$, $B(b_i)$ $(b_i = a_i + l_i)$ dans $U_r$, *extrémités* du *semi-segment inférieur* (s.s.i.) [AB) : $a_i \leqq x_i < b_i (i = 1, \ldots r)$, *régulier* si tous les $l_i$ sont égaux.

Dans $H = [CD)$, si $\mu(H) < \infty : \Phi(\omega) =$ famille de s.s.i. $s$ disjoints de côtés $< \omega$ et $\Sigma s = H$; (par exemple obtenue en coupant H par des plans $x_i \doteq a_i^q$). *Fonction de Stieltjes* $m(X)$. Si $X(x_i) \in H$, $\sigma(OX) =$ s.s.i. dont O et X sont sommets opposés, $\varepsilon_i^2 = 1$, $\varepsilon_i x_i > 0$ : $m(X) = (\Pi \varepsilon_i) \nu[\sigma(OX)]$; $m_1$, $m_2$, M correspondant à $\nu_1$, $\nu_2$, $\mu$; $|M(X)| = VT[m, \sigma(OX)] =$ variation totale de $m(X)$ sur $\sigma(OX)$; pour le s.s.i. $s$, $\nu(s) = \Delta(m, s)$, somme algébrique des valeurs de $m(X)$ aux $2^r$ sommets de $s$; $dm/dX = \lim_{\omega=0} \Delta(x, s)/s$, $X \in s$ régulier de côté $\omega$.

$A_m$ point dont $\nu(A_m) \neq 0$; $\lambda'_{i,p} =$ section de H par $x_i = \alpha_i^q$, avec $\mu(\lambda_{i,p}) > 0$; $\lambda_{i,p}$ épais-$\mu$ et $dm/dX = \pm \infty$ en tout point de $\lambda'_{i,p} \subset \lambda_{i,p}$;

$J_0 = \sum \lambda'_{i,p} \supset \sum A_m)$; sur $J_1$, $dm/dX = \pm \infty$ et $J_1 . J_0 = \emptyset$ ; sur $J_2$, $dm/dX = \varphi(X)$ fini, $H - J_0 - J_1 - J_2 = H'$ et $\mu(H') = 0$;

Si la mesure $\nu^2$ définie par $m^2(X)$ peut se ramener à la mesure euclidienne avec $\nu^2(E) = \int_E \varphi(X)\, dX$, il n'en est pas de même de $\nu^0$, $\nu^1$ définies par $m^0(X)$ et $m^1(X)$.

Dans la pensée d'effectuer cette conversion, Heaviside, Dirac, méconnaissant les ressources de l'intégrale de Stieltjes et considérant que sur l'axe des $x$ l'intervalle séparant les points $a$ et $b$ doit se mesurer par $b-a$, que dans le plan un rectangle doit être mesuré par le produit des côtés, ont voulu (ils ont seulement rencontré le cas de $J_0$, et encore réduit à un point, non le cas de $J_1$) ils ont voulu réaliser cette inclusion dans l'intégrale euclidienne, seule admise par eux, en déclarant que $\nu^0(E)$, $\nu^1(E)$ étaient les intégrales $\int [dm^0(X)/dx]\, dX$, $\int [dm^1(X)/dX]\, dX$ d'un infini sur un ensemble de mesure nulle (un point en l'espèce). Le produit d'un infini par zéro étant tout ce qu'on veut, on peut prétendre tirer de telles intégrales les fonctions d'ensemble $\nu^0(E)$, $\nu^1(E)$, *à la condition de les connaître d'avance.* Par l'intégration selon Stietjes, cette gymnastique devient superflue.

Pour l'analyste, l'espace insubstantiel se pourvoit d'une matière géométrique indifféremment répartie, pouvant se concentrer sur des ensembles

euclidiennement sans étendue, même en de simples points; et la masse placée sur un support devient la mesure conventionnelle de celui-ci.

Je rappelle, sans insister, les postulats énoncés dans mes *Leçons sur calcul...* (CCST) pour l'intégrale $I(f, E, \nu) = \int_E f d\nu$ :

$I(o, E, \nu) = o$ quelque soit E; $I(1, E, \nu) = \nu(E)$ (E mesurable-$\nu$).

$I(f, E, \nu)$ est une intégrale L. S. (de Lebesgue-Stieltjes) ou sommable-$\nu$ moyennant : $I(|f|, E, \mu) < \infty$. Si $I(f, E, \nu)$ existe sans être L. S., c'est une totale (p. 404-405).

$I(f, E, \mu)$ possède l'additivité simple par rapport aux champs E, $I(|f|, E, \mu)$ l'additivité complète (p. 407).

I linéaire en les métriques-$\nu$ : $I\left(f, E, \sum k_i \nu_i\right) = \sum k_i I(f, E, \nu_i)$ (p. 406).

Si $A > f > B$ sur l'ensemble E mesurable-$\mu$, $A\mu(E) < I(f, E, \mu) < B\mu(E)$. *Si la mesure du champ est absolue, l'intégrale est son produit par une valeur moyenne de la fonction.* Tel est le principe fondamental de l'intégrale. En réduisant l'intervalle A, B on s'affranchit de l'indétermination de la valeur moyenne. En ajoutant l'additivité complète relative aux champs d'intégration quand $f$ a un signe invariable sur E, on aboutit selon l'idée de Lebesgue à l'échange des rôles de la fonction et de la mesure.

Si $I(|f|, E, \mu)$ existe, soient $\nu^+(y)$, $\nu^-(y)$ les mesures-$\nu$ des ensembles $o < y < f(X)$, $f(X) < y < o$, $(X \in E)$. Alors l'intégrale L. S. est

$$I(f, E, \nu) = \int_0^\infty \nu^+(y)\, dy - \int_{-\infty}^0 \nu^-(y)\, dy.$$

Les variations totales de $\nu^+(y)$ et de $\nu^-(y)$ étant finies, les deux dernières intégrales sont riemanniennes.

Quand l'espace décrit par X est $U_r$, et qu'on suppose obtenue d'après $m(X)$, ou directement donnée, la métrique-$\nu$ des ensembles; l'intégrale $\int_E f(X)\, d\nu$, ou $I(f, E, \nu)$, se décomposera en

$$I(f, E.J_0, \nu^0) + I(f, E.J_1, \nu^1) + \int_{E.J_2} f(X)\varphi(X)\, dX.$$

Posons $j_0 = \Sigma A_m$ et $\lambda''_{i,p} = \lambda'_{i,p} - \lambda'_{i,p}.j_0$;

$$I(f, E.J_0, \nu^0) = \sum f(A_m)\nu(A_m) + \sum_{i,p} I(f, E.\lambda''_{i,p}, \nu^0).$$

L'intégrale R. S., de Riemann-Stieltjes, fait simplement appel à la détermination des mesures $\nu$ (S) des s. s. i. $s$ au moyen de la fonction $m(X)$ dans $H = [CD]$ si $VT(m, H) < \infty$; $I(f, H, \nu)$ s'écrit $\int_H f(X)\, dm(X)$. C'est la limite pour $\omega = o$ des sommes $\sum f(\xi)\, \Delta(m, s)$, où $s$ s'identifie à tous les s. s. i. de $\Phi(\omega)$, et où $\xi$ est un point indifféremment choisi dans $s$. La condition d'intégrabilité est que l'ensemble $\lambda(f)$ des points de discontinuité de $f$ ait sa mesure-$\mu$ égale à zéro. Soit $j_2$ l'ensemble des points de $J_2$ où $\varphi(X) \neq o$. D'une part, la mesure euclidienne de $\lambda.j_2$, d'autre part la

mesure-$\mu$ de $\lambda.(J_0 + J_1)$ doivent être nulles. En particulier, $f(X)$ doit être continu aux points $A_m$ de $j_0$.

*Exemple.* — Dans le quadrant $x > 0$, $y > 0$ du plan des $xy$, soit $\Gamma$ une circonférence, $l$ sa longueur, Q son point d'abscisse maximum, origine des arcs $QX = \theta l$ de $\Gamma$. Soit $A_n^m$ $(n \geqq 0, 0 \leqq m \leqq 3^n - 1)$ le point $\theta = m3^{-n} + 3^{-n-1} \pm 1/2$, et $p$ l'ensemble parfait cantorien des points $B_\gamma$, si $\theta = \gamma = \sum_{n \geqq 1} 2 a_n 3^{-n}$ ($a_n = 0$ ou $1$).

Nous définissons ainsi la fonction métrique $\nu(E)$ :

1° $\nu(E) = 0$ si $E.\Gamma = \emptyset$;

2° $\nu(A_n^m) = (-1)^n 3^{-2n} = \nu^0(A_n^m)$; $A_n^m$ est dans $J_0^1$ ou dans $J_0^2$ et $\nu_0$ est $\nu_1^0$ ou $\nu_2^0$ selon que $n$ est pair ou impair. Les $A_n^m$ partout denses sur $\Gamma$ sont étrangers à $p$, d'après $1/2 = \sum_{n \geqq 1} 3^{-n}$; $\mu(A_n^m) = 3^{-2n}$.

3° A $\gamma$ faisons correspondre sur l'axe des $u$ le point $u = \sum a_n 2^{-n}$ et soit, définie sur le segment $[0, 1]$ des $u$ : $\rho(u)$ continue, absolument (et non pas simplenent à variation bornée, pour ne pas superposer deux métriques de Stieltjes); $p_\gamma$ étant la portion de $p$ définie par l'intervalle $(0, \gamma)$, nous posons $\nu(p_\gamma) = \rho(u)$. Supposons que $\rho'(u)$, considérée sur la plénitude où elle existe, prenne les deux signes dans tout intervalle. [J'ai montré la possibilité que $\rho'(u)$ existe en tout point ([1]).] Sur $\eta^1$, $\rho'(u) = \rho'_1(u) > 0$, $\rho'_2(u) = 0$; sur $\eta^2$, $\rho'(u) = -\rho'_2(u) < 0$, $\rho'_1(u) = 0$; $\rho'(u) = \rho'_1(u) - \rho'_2(u)$; $\eta^1 + \eta^2$ est une plénitude de $(0, 1)$. Si $\rho_1(u)$ et $\rho_2(u)$ sont les longueurs euclidiennes de $\eta^1$ et de $\eta^2$, partout épais sur l'intervalle $(0, u)$, respectivement sur une plénitude de $\eta^1$ et de $\eta^2$ : $\rho'_1 = 1$, $\rho'_2 = 1$; $p^1$ et $p^2$ correspondent respectivement à $\eta^1$ et à $\eta^2$; $p$ est identique à $J_1$.

$\mu(p_\gamma) = \int_0^u |\rho'(u)| du$; $\mu(p_\gamma) = u$ dans le dernier cas;

4° Sur $\Gamma$, $J_2$ est le complémentaire de $J_0 + J_1$; $\nu_2$ sera, pour la partie de l'arc $(0, \gamma)$ incluse dans $J_2$ une fonction absolument continue quelconque de $\gamma$, et, pour simplifier, $\nu^2(E) = 0$, si $E \subset J_2.\Gamma$.

Soit $F(X)$ une fonction définie dans tout le plan $U_2$; $I = \int_{U_2} F(X)\, d\nu$ ne fera intervenir que les valeurs de F sur $\Gamma$, plus précisément aux points $A_n^m$ et sur $p$. Ce sera

$$\sum_{n \geqq 0} (-1)^n 3^{-2n} \sum_m F(A_n^m) + \int_0^1 F(B_\gamma) \rho'(u)\, du$$

Dans notre seconde hypothèse, la dernière intégrale est

$$\int_{p_1} F(B_\gamma)\, du - \int_{p_2} F(B_\gamma)\, du.$$

L'intégrale I s'écrit encore $\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(X)\, dm(x, y)$, $m(x, y)$ étant la fonction de Stieltjes $\varepsilon_1 \varepsilon_2 \nu[\sigma(OX)]$.

Les physiciens rebelles à l'intégrale de Stieltjes, écriraient cette intégrale

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{F}(\mathrm{X})\,\frac{dm(x, y)}{dx\,dy}\,dx\,dy.$$

$dm/dx\,dy$ étant la limite de $\Delta(m, s)/s$ comme il a été dit. Cette dérivée serait effectivement nulle hors de la circonférence $\Gamma$ et aussi sur $\Gamma - \sum \mathrm{A}_n^m - p$, mais elle serait infinie, positive ou négative, aux points réservés (exception faite sur $p$ pour un ensemble de mesure-$\mu$ égale à zéro). On considérerait qu'en intégrant cette dérivée à la Riemann sur ces supports de longueur nulle (un $\mathrm{A}_m^n$ ou une portion élémentaire de $p$), grâce à l'élasticité du produit de l'infini par zéro, on retrouverait soit $(-1)^n\,3^{-2n}$, soit $\rho'(u)$.

Quelles particularités présente $m(x, y)$ ?

Par Q et par le point diamétralement opposé P menons vers les $y > 0$ les demi-tangentes à $\Gamma$, QQ′, PP′; par N et S, d'ordonnées minimum et maximum sur $\Gamma$, les demi-tangentes NN′, SS′ vers les $x > 0$; SS′ et QQ′ se coupent en I.

Nous divisons $\mathrm{U}_2$ en cinq régions $\mathrm{R}_i$ par les contours directs : $\mathrm{N}'\widehat{\mathrm{NP}}\mathrm{P}'$ pour $\mathrm{R}_1$; Q′IS′ pour $\mathrm{R}_2$; $\mathrm{P}'\widehat{\mathrm{PS}}\mathrm{IQ}'$ pour $\mathrm{R}_3$; $\mathrm{N}'\widehat{\mathrm{NQ}}\mathrm{IS}'$ pour $\mathrm{R}_4$; $\widehat{\mathrm{NQ}}\mathrm{I}\widehat{\mathrm{SN}}$ pour $\mathrm{R}_5$ (les arcs $\frown$ sont soit directs, soit rétrogrades sur $\Gamma$.

$m(x, y)$ est $= 0$ dans $\mathrm{R}_1$ et est constant $= \nu(\Gamma) = \nu(\mathrm{U}_2)$ dans $\mathrm{R}_2$; $m(x, y)$ est indépendant de $y$ dans $\mathrm{R}_3$, mais subit une discontinuité (continuité à gauche) chaque fois que $x$ traverse l'abscisse $\alpha_1^{n,m}$ d'un point $\mathrm{A}_n^m$; $m(x, y)$ est indépendant de $x$ dans $\mathrm{R}_4$, mais est discontinu (continu en dessous) quand $y$ franchit une ordonnée $\alpha_2^{n,m}$; dans $\mathrm{R}_5$, $m(x, y)$ varie en $x$ et $y$, et est discontinu sur chacune des familles de droites partout denses $x = \alpha_1^{n,m}$, $y = \alpha_2^{n,m}$. Mais si le semi-segment $s(\mathrm{AB'BA'})$ ou [AB) est dans $\mathrm{R}_5$ (accru de $\Gamma$) $\Delta(m, s) = 0$, car $\mathrm{F(A)} + \mathrm{F(B)} = \mathrm{F(A')} + \mathrm{F(B')}$.

On verrait aisément les particularités complémentaires si $\mu$ était non nul sur des ensembles d'abcisses ou d'ordonnées constantes (s'agrégeant à $\mathrm{J}_0$).

Il est visible que : d'une part, si la métrique-$\nu$ des ensembles de $\mathrm{U}_2$ est donnée, la recherche de la fonction de Stieltjes $m(\mathrm{X})$ n'offre aucun intérêt pour la définition et le calcul de l'intégrale L. S.; d'autre part, si la fonction $m(\mathrm{X})$ est donnée, on doit en tirer immédiatement la métrique-$\nu$, et, celle-ci une fois obtenue, la fonction $m(\mathrm{X})$ n'est plus d'aucune utilité pour la même intégrale.

Dès $r \geqq 2$, $m(\mathrm{X})$ présentant des discontinuités sur les variétés $x_i = \alpha_i^p$, associe dans $\mathrm{J}_0$ les $\lambda'_{i,p}$ aux points $\mathrm{A}_m$ alors qu'un changement d'orientation des axes les inclurait dans $\mathrm{J}_1$, auquel leur nature les apparente.

Dans l'intégration les métriques s'ajoutent. On additionne l'intégrale sur l'ensemble $\sum \mathrm{A}_m$ où la métrique est $\nu(\mathrm{A}_m)$, l'intégrale sur $\sum_{i,p} \lambda''_{i,p} + \mathrm{J}_1$, où la métrique-$\nu$ est irréductible à l'euclidienne, l'intégrale sur $\mathrm{J}_2$ où la métrique est $\int \varphi(\mathrm{X})\,d\mathrm{X}$.

*Dérivation sous le signe somme.* — On n'a pas assez considéré l'intégrale de Stieltjes pour les fonctions à intégrer dépendant d'un paramètre.

Soit T la variable décrivant le champ d'intégration E, doué de la métrique-$\nu$, la mesure $\mu(\mathrm{E})$ étant finie et X variant dans un espace *distancié* V. L'intégrale $\Phi(\mathrm{X}) = \int_{\mathrm{E}} \mathrm{F}(\mathrm{T}, \mathrm{X})\,d\nu = \mathrm{I}[\mathrm{F}(\mathrm{T}, \mathrm{X}), \mathrm{E}, \nu]$ est

supposée exister pour tout X dans V. Supposons F (T, X) continue en X au point $X_0$, quel que soit T sur E, et *uniformément* par rapport à T. Il en résulte immédiatement que $\Phi$ (X) est continu en X au point $X_0$.

Supposons que, X dépendant de $r$ paramètres $x_i$, $\partial F(T, X)/\partial x_i$, existe pour $T \in E$, $X \in V$, et soit continue en X au point $X_0$, *uniformément* pour $T \in E$ ($i = 1, \ldots, r$). Le raisonnement élémentaire vaut :

$$F(T, X_0 + \delta X) - F(T, X_0) = \sum \frac{\partial F(T, X_0 + \theta\,\delta X)}{\partial x_i}\,\delta x_i \qquad (0 < \theta < 1),$$

Par notre hypothèse de continuité, en tout point X où elle est vérifiée :

$$d\Phi(X) = \sum dx_i \int_E \frac{\partial F(T, X)}{\partial x_i}\,d\nu.$$

Supposons T ($t_1, \ldots, t_r$) et X dans $U_r$, puis F(T) (où T est entendu comme le vecteur $\overrightarrow{OT}$) continu et doué de dérivées $\partial F(T)/\partial t_i$ continues dans $U_r$, $\mu$ borné à distance finie. Considérons l'intégrale $\int_E F(T)\,d\nu$, puis supposons que le phénomène dont F(T) est censé mesurer les effets se transporte de T′ en T′ + X; T — X étant le vecteur $\overrightarrow{OT} - \overrightarrow{OX}$, l'intégrale devient $\Phi(X) = \int_E F(T - X)\,d\nu$, et

$$d\Phi(X) = -\sum dx_i \int_E \frac{\partial F(T - X)}{\partial t_i}\,d\nu.$$

Soit $E_X$ l'ensemble déduit de E par la translation $-\overrightarrow{OX}$; *seules interviennent dans les intégrales les valeurs de* F *et des* $\partial F/\partial t_i$ *sur* $E_X$; mais on doit porter sur $E_X$ la métrique $\nu$. On pose $\nu_X(e) = \nu(e + X)$ :

$$\Phi(X) = \int_{E_X} F(T)\,d\nu_X,\quad d\Phi(X) = \sum dx_i \int_{E_X} \frac{\partial F(T)}{\partial t_i}\,d\nu_X.$$

Dans l'exemple étudié, soient $\Gamma_X$, $(A_n^m)_X$, $(B_\gamma)_X$ la circonférence $\Gamma$, les points $A_n^m$, $B_\gamma$, après la translation ($-x$, $-y$). Si

$$\Phi(X) = \int_{U_2} F(T - X)\,d\nu = \int_\Gamma = \int_{\Gamma_X} F(T)\,d\nu_X :$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial x} = -\sum(-1)^n 3^{-2n} \sum \frac{\partial F[(A_n^m)_X]}{\partial x} - \int_0^1 \frac{\partial F[(B_\gamma)_X]}{\partial x}\,\rho'(u)\,du.$$

Et pareillement pour $\partial\Phi/\partial y$.

Venons-en au cas le plus simple possible. Il correspond à $r = 1$, et à la fonction $m(x)$ de Stieltjes possédant un seul point de discontinuité [nous le prenons pour l'origine, $m(+0) - m(0) = \delta$ non nul] et constante autour de tout autre point. Donc $m(x) = 0$ pour $x \leq 0$; $m(x) = \delta$ pour $x > 0$;

si $s = [ab)$ $\nu(s) = m(b) - m(a) = 0$, si $b \leqq 0$ ou si $a > 0$ et $\nu(s) = \delta$ si $a \leqq 0 < b$; $\nu(\mathrm{E}) = \delta$ ou $\nu(\mathrm{E}) = 0$ selon que E contient ou non le point O.

L'intégrale de Riemann-Stieltjes $\int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\, dm(t)$ est la limite de $\int_a^b f(t)\, dm(t)$, $-a$ et $b$ positifs croissant indéfiniment. On subdivise $ab$ par des points $t_p$ $(0 < t_{p+1} - t_p < \omega)$; si $k$ est défini par $t_{k-1} \leqq 0 < t_k$. $m(t_p) - m(t_{p-1}) = 0$ si $p \neq k$; $m(t_k) - m(t_{k-1}) = \delta$; L'intégrale existe et vaut $\delta f(0)$ moyennant que $f(t)$ soit continue à l'origine.

Pour l'intégrale de Lebesgue-Stieltjes, $\int_{\mathrm{U}_1} f(t)\, d\nu$, $\mathrm{J}_0$ se réduit au point O; $\mathrm{J}_1 = \varnothing$; $\mathrm{J}_2 = \mathrm{U}_1 - (\mathrm{O})$, avec $dm/dx = 0$ en tout point de $\mathrm{J}_2$. L'intégrale vaut $\delta f(0)$, quelle que soit la fonction $f(t)$.

Si le phénomène mesuré par $f(t)$, et dont on intègre les effets se déplace du point $t'$ au point $t' + x$ (pour tout $t'$), l'intégrale devient

$$\mathrm{I}(x) = \int_{\mathrm{U}_1} f(t-x)\, d\nu = \int_{(\mathrm{U}_1)_x} f(t)\, d\nu_x;$$

$\nu_x(e)$ est $\delta$ ou 0 selon que $e$ contient ou non le point $(-x)$; $\mathrm{I}(x) = \delta f(-x)$.

Si $f(t)$ a des dérivées continues jusqu'à l'ordre $p$, l'intégrale $\mathrm{I}(x)$ étant R. S. aussi bien que L. S.,

$$\frac{d^p \mathrm{I}(x)}{dx^p} = (-1)^p \int_{\mathrm{U}_1} f^{(p)}(t-x)\, d\nu = (-1)^p \int_{(\mathrm{U}_1)_x} f^{(p)}(t)\, d\nu_x = (-1)^p \delta f^{(p)}(-x).$$

Revenant à $x = 0$, on trouve

$$\frac{d^p \mathrm{I}(0)}{dx^p} = (-1)^p \int_{\mathrm{U}_1} f^{(p)}(t)\, d\nu = (-1)^p \delta f^{(p)}(0).$$

J'ignore si ces calculs ont un sens pour les physiciens. Mais pour l'analyste, les mystères de la fonction d'Heaviside et de l'intégrale de Dirac sont inexistants dès que l'on a quelque notion de l'intégrale de Stieltjes portant sur des fonctions dépendant d'un paramètre et dérivables.

*Intégrale à métrique dérivable.* — Supposons que la métrique déterminant l'intégrale dépende d'un paramètre $t$, et que $\nu(\mathrm{E}, t)$ admette une dérivée $\rho(\mathrm{E}, t)$, aux conditions examinées antérieurement. L'intégrale $\mathrm{I}[f, \mathrm{E}, \nu(t)]$ admettra-t-elle la dérivée $\mathrm{I}[f, \mathrm{E}, \rho(t)]$ ? Nous supposons $\nu(\mathrm{E}, t)$ bornée dans $\mathrm{H} = [\mathrm{CD})$ où varie X.

Une fonction $f$ sommable-$\nu$ est par hypothèse sommable-$\mu$. Pour que a réponse à la question posée puisse être affirmative, il faut d'abord que $f$ sommable-$\mu$ soit aussi sommable-$\chi$. Or les ensembles $0 < y < f(\mathrm{X})$ et $f(\mathrm{X}) < y < 0$ sont indépendants de $t$. Soient $\mu^+(y, t)$, $\mu^-(y, t)$ leurs mesures dans la métrique $\mu(t)$; et $\chi^+(y, t)$, $\chi^-(y, t)$ leurs mesures dans la métrique $\chi(t)$. Pour que les intégrales riemanniennes $\int_0^\infty \mu^+(y, t)\, dy$

et $\int_{-\infty}^{0} \mu^{-}(y, t)\, dy$ étant finies, il en soit toujours ainsi des intégrales $\int_{0}^{\infty} \chi^{+}(y, t)\, dy$ et $\int_{-\infty}^{0} \chi^{-}(y, t)\, dy$, il est nécessaire et suffisant que : 1° $A'_t$ désignant tout point A où $\rho(A, t) \neq 0$, tandis que $\nu(A, t) = 0$, l'ensemble $\sum A'_t = j_0(\rho, t) - j_0(\rho, t) . j_0(\nu, t)$ soit fini; 2° pour les ensembles E inclus dans H et ne contenant aucun point $A'_t$, le rapport $\chi(E, t)/\mu(E, t)$ soit borné par un nombre $k(t)$. Cette condition s'exprimera par

$$\Delta[L(X, t), s] \leq k(t)\, \Delta[M(X, t), s]$$

pour les $s$ inclus dans H et ne contenant aucun point $A'_t$. Les deux multi-différences $\Delta$ sont non négatives.

(*) Séance du 21 décembre 1959.
(1) *Mémoire sur la dérivation et son calcul inverse* (p. 186-224).

HYDRAULIQUE. — *Sur les tourbillons.* Note (*) de M. **Charles Camichel.**

L'auteur continue l'étude du tourbillon produit par l'écoulement de l'eau contenue dans un bassin muni à sa partie inférieure d'un orifice en mince paroi : formation du tourbillon, tourbillon collecteur, variations du tourbillon.

Pour faciliter la lecture de nos Notes rappelons en quelques mots ce que nous avons fait au début de nos recherches sur les tourbillons :

Le tourbillon étudié est produit par l'écoulement de l'eau contenue dans un petit bassin rectangulaire (150 × 40 × 15 cm) attenant au grand bassin (400 × 200 × 500 cm) alimenté d'une façon continue pour un groupe motopompe maintenant un niveau constant dans celui-ci. Le petit bassin possède un plan de symétrie vertical passant par l'axe de l'orifice en mince paroi. Dans ces conditions, le tourbillon produit présente le phénomène des indéterminations spontanées de son sens de rotation que nous avons mis en évidence en 1956 ([1]). Pour avoir un tourbillon constant et mesurable, il a fallu supprimer ces indéterminations, en détruisant la symétrie du petit bassin, au moyen d'une plaque obstacle inclinée ([2]). C'est ainsi que nous avons obtenu le tourbillon central qui a servi et qui sert encore dans nos recherches. Il est remarquablement constant et régulier quand on mesure les vitesses avec l'aluminium seul, et c'est là une remarque importante car les tourbillons observés avec le chlorure d'argent ou la fluorescéine ne sont pas les mêmes que ceux rendus visibles par l'aluminium seul (*voir* à la fin de la Note : variations du tourbillon).

*Formation du tourbillon.* — Dans tous les cas, on peut suivre, dès le début, la formation du tourbillon en observant une coupe horizontale à 3 mm par exemple, du plan de l'orifice en mince paroi. On voit très nettement au voisinage de l'axe de l'orifice d'abord un écoulement radial à potentiel des vitesses et ensuite un écoulement tourbillon; on peut déterminer ainsi avec précision le critérium du tourbillon en régime transitoire, en un point déterminé.

Considérons d'abord l'ouverture instantanée du robinet aval qui réalise le régime appelé transitoire spécifique en 1934 ([4]). Plaçons-nous d'abord dans les conditions les plus simples, et, pour cela, éloignons de l'orifice vers l'amont la plaque obstacle inclinée placée dans le courant ([2]) pour que le tourbillon, formé à son arête par l'ouverture instantanée, s'amortisse complètement, dans son parcours, et par conséquent n'arrive pas jusqu'au voisinage de l'orifice où il se transformerait en devenant tourbillon central en formation. La courbe (*fig.* 1) représente la formation du tourbillon central; elle a comme ordonnée la circulation le long du contour limite du tourbillon en surface libre et comme abscisse le temps. Au bout de 4 mn 30 s le tourbillon est devenu constant.

Signalons l'emploi des courbes de formation pour l'étude du frottement dans le cas le plus général ([5]).

Considérons ensuite une ouverture très lente et régulière, par exemple en 3 mn 20 s, du robinet aval obtenue au moyen d'un moteur muni d'un réducteur de vitesse, l'ouverture finale étant la même que dans le premier cas de l'ouverture instantanée ([6]).

L'écoulement qui s'est effectué librement dans le premier cas de l'ouverture instantanée est gêné par le robinet dans le second cas de l'ouverture lente; la courbe $\Gamma(t)$ est constamment au-dessous de celle qui correspond à l'ouverture instantanée; elle coïncide à peu près avec elle quand le tourbillon atteint son intensité constante.

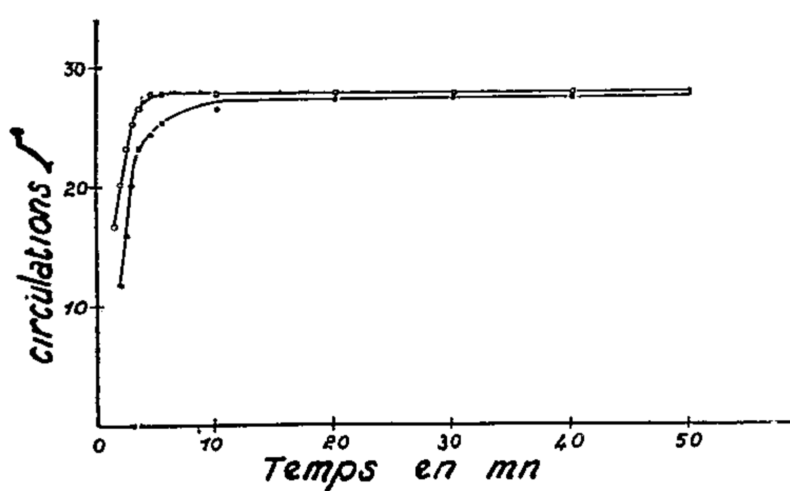


Fig. 1.

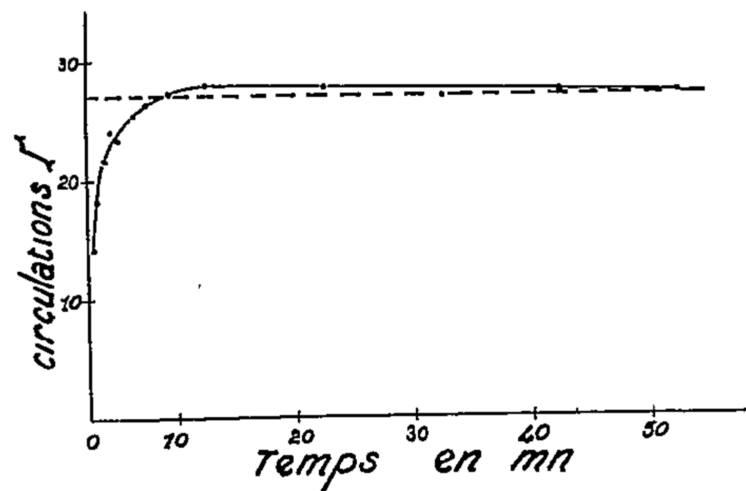


Fig. 2.

Fig. 1. — ○ Ouverture instantanée; ● Ouverture très lente.
Fig. 2. — Ouverture instantanée (3e cas).

Dans un troisième cas, déplaçons la plaque inclinée vers l'aval et mettons-la dans la position qu'elle occupait quand nous avons étudié le déplacement, complet jusqu'à l'orifice, du tourbillon qu'elle produit à son arête lorsque l'ouverture du robinet aval est instantanée ([3]). La courbe de formation du tourbillon $\Gamma(t)$ (*fig.* 2), correspondant à cette ouverture instantanée, accuse une intensité qui atteint sa valeur maximum à l'époque 14 mn et qui décroît ensuite lentement jusqu'à sa valeur constante.

Comme nous l'avons déjà dit dans les deux Notes ([2]) et ([3]), dans son parcours, le tourbillon produit à l'arête de la plaque inclinée par l'ouverture instantanée du robinet aval arrive au voisinage de l'orifice, il s'incurve alors en bas pour atteindre celui-ci et débiter à travers; il devient alors tourbillon central en formation; il achève ensuite son parcours jusqu'à l'axe de l'orifice. L'intensité du tourbillon central a été augmentée par l'addition du tourbillon de la plaque inclinée, ce qui explique la forme de la courbe $\Gamma(t)$. Le tourbillon central a donc été pendant sa formation, collecteur du tourbillon produit à l'arête de la plaque inclinée, par l'ouverture instantanée du robinet aval. Nous parlerons du tourbillon collecteur dans le paragraphe suivant.

Dans les cas précédents, les formations à partir d'un milieu immobile ont été seules envisagées; nous aurons l'occasion, à propos des indéter-

minations spontanées, de voir des formations du tourbillon à partir du milieu où le tourbillon précédent vient de disparaître [([1]), *fig.* 3, p. 622]; elles présentent des particularités intéressantes.

Nous allons donner deux autres exemples de tourbillons collecteurs.

*Tourbillon collecteur.* — Répétons l'expérience de 1956 ([1]) concernant les injections dans un tourbillon, dont on pourra constater par des mesures les variations d'intensité, avec cette seule différence que le dispositif détruisant la symétrie du petit bassin est rétabli, c'est-à-dire la plaque inclinée placée dans le courant (2) (*fig.* 1).

Le meilleur moyen pour montrer avec clarté comment varie au cours de l'opération le tourbillon, est de donner, malgré leur très grande longueur, dont nous nous excusons, les tableaux complets des circulations aux divers moments de l'opération.

La structure du tourbillon, représentée par le tableau des circulations, est d'abord altérée par l'injection. Elle se rétablit ensuite accusant seulement des augmentations de l'intensité et du volume du tourbillon, qui disparaissent au bout d'un certain temps, le tourbillon revenant à son état primitif :

Film du 20 juin 1958 : Bassin (150 × 40 × 15 cm); hauteur de l'eau, $h = 3$ cm; orifice, 3 mm; plaque obstacle inclinée à gauche, canal d'amenée décalé à gauche, robinet aval de révolution, alimentation continue, débit : 250 cm³ en 14 s. Température : 16°,5.

*Tableau des circulations à la surface libre du tourbillon avant l'injection.*

| Rayons des contours (cm). | Circulations. | Rayons des contours (cm). | Circulations. |
|---|---|---|---|
| 3,76 | 17,18 | 1,28 | 17,35 |
| 3,42 | 17,12 | 1,00 | 17,50 |
| 3,21 | 17,28 | 0,87 | 17,50 |
| 2,93 | 17,30 | Limite du tourbillon | |
| 2,59 | 17,18 | 0,72 | 17,05 |
| 2,28 | 17,21 | 0,62 | 15,8 |
| 1,81 | 17,50 | 0,50 | 13,45 |
| 1,54 | 17,30 | | |

$\Gamma = 17,30$. Rayon limite du tourbillon $R = 0,87$ cm à la surface libre.
Injection de 1 cm³ d'eau en 1 s dans le sens de rotation du tourbillon.

*Tableau des circulations immédiatement après l'injection.*

| Rayons des contours (cm). | Circulations. | Rayons des contours (cm). | Circulations. |
|---|---|---|---|
| 3,75 | 19,70 | 1,74 | 17,80 |
| 3,40 | 19,21 | ..................... | |
| 3,15 | 19,16 | 1,41 | 16,20 |
| 2,65 | 17,28 | 1,15 | 16,52 |
| 2,14 | 18,41 | 0,90 | 15,69 |
| | | 0,77 | 15,40 |
| | | 0,60 | 16,35 |

On voit que la structure du tourbillon est notablement altérée.

On ne peut donner exactement ni son intensité, ni son rayon limite en surface libre.

*Tableau des circulations* 15 mn *après l'injection.*

| Rayons des contours (cm). | Circulations. | Rayons des contours (cm). | Circulations. |
|---|---|---|---|
| 3,8 ......... | 19,42 | 1,18 ......... | 19,55 |
| 3,35 ......... | 20,70 | 1,09 ......... | 19,70 |
| 3,00 ......... | 19,72 | 0,94 ......... | 19,55 |
| 2,58 ......... | 19,40 | Limite du tourbillon | |
| 2,00 ......... | 19,70 | 0,75 ......... | 19,18 |
| 1,60 ......... | 19,42 | 0,68 ......... | 18,78 |
| 1,38 ......... | 19,30 | 0,47 ......... | 18,00 |

La structure est rétablie.

L'intensité a augmenté : $\Gamma = 19,4$, le volume aussi : Rayon limite du tourbillon = 0,94 cm.

50 mn après l'injection le tourbillon est revenu à son état initial comme le tableau des circulations à ce moment-là le montrerait.

Faisons la même injection ([7]) que dans le cas précédent, mais en sens inverse du sens de rotation du tourbillon. La structure du tourbillon n'est pas altérée ou du moins se rétablit dans un temps beaucoup plus court que dans le cas précédent, le tableau des circulations indiquant une diminution de l'intensité du tourbillon; celui-ci revient ensuite à son état primitif avant l'injection :

Film du 17 avril 1959 : Mêmes dispositions que dans le film précédent, le débit est 250 cm en 21,4 s, T° 13°,5.

*Tableau des circulations en surface libre, avant l'injection.*

| Rayons des contours (cm). | Circulations. | Rayons des contours (cm). | Circulations. |
|---|---|---|---|
| 2,03 ......... | 14,58 | 0,90 ......... | 13,18 |
| 1,83 ......... | 14,65 | 0,78 ......... | 12,82 |
| 1,64 ......... | 14,60 | 0,64 ......... | 12,65 |
| 1,41 ......... | 14,60 | 0,45 ......... | 12,30 |
| 1,20 ......... | 14,70 | 0,35 ......... | 11,21 |
| Limite du tourbillon | | | |
| 1,03 ......... | 13,60 | | |

$\Gamma = 14,626.$

*Tableau des circulations* 2 mn *après l'injection.*

| Rayons des contours (cm). | Circulations. | Rayons des contours (cm). | Circulations. |
|---|---|---|---|
| 1,90 ......... | 10,75 | 0,75 ......... | 9,54 |
| 1,60 ......... | 10,57 | 0,65 ......... | 9,20 |
| 1,40 ......... | 10,56 | 0,52 ......... | 8,75 |
| 1,20 ......... | 10,21 | 0,39 ......... | 8,46 |
| 1,00 ......... | 10,36 | 0,27 ......... | 7,79 |
| Limite du tourbillon | | | |
| 0,90 ......... | 10,18 | | |

La structure du tourbillon n'est pas altérée; il a diminué d'intensité : $\Gamma = 10{,}43$.

*Tableau des circulations* 10 mn *après l'injection.*

| Rayons des contours (cm). | Circulations. | Rayons des contours (cm). | Circulations. | |
|---|---|---|---|---|
| 1,89 | 13,37 | 0,93 | 13,30 | |
| 1,64 | 13,15 | | | Limite du tourbillon |
| 1,48 | 13,22 | 0,86 | 12,95 | |
| 1,19 | 13,45 | 0,73 | 12,72 | |
| 1,08 | 13,22 | 0,63 | 12,42 | |
| | | 0,49 | 12,00 | |
| | | 0,35 | 11,87 | |

L'intensité augmente : $\Gamma = 13{,}285$, le tourbillon revient progressivement à son état primitif avant l'injection.

Au bout de 15 mn après l'injection, le tourbillon est complètement revenu à son état primitif avant l'injection, comme le tableau des circulations le montrerait.

Dans une autre expérience que nous décrivons très sommairement, on plonge la palette de Weyher dans le courant — le tourbillon est mesuré — on met la palette en marche — on prolonge son action — la circulation $\Gamma$ augmente jusqu'à une certaine valeur qu'elle ne dépasse pas et qui correspond à la saturation du tourbillon collecteur — on arrête la palette — le tourbillon revient lentement à son intensité primitive.

*Les variations du tourbillon.* — Nous avons remarqué en 1956 que le tourbillon rendu visible par le chlorure d'argent ou la fluorescence variait constamment de forme. Comme à ce moment-là, nous cherchions un tourbillon constant, nous avons momentanément abandonné cette expérience, malgré son grand intérêt. Nous l'avons reprise récemment en l'approfondissant.

Nous exposerons dans une autre Note les résultats obtenus avec M. Monferran : le mouvement photographié paraît complètement indépendant de la nature chimique des particules des divers corps : chlorure d'argent, fluorescéine, sirop d'orgeat employé par Poncelet pour observer les mouvements browniens, qui l'ont rendu visible dans les diverses expériences.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 620.

(2) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 870.

(3) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 331, *errata* de la précédente.

(4) E. Crausse, *Publ. Scient. et techn. Minist. Air.*, fasc. 95, 1936.

(5) de Saint-Venant, *Comptes rendus*, 68, 1869 (séance du 4 mars 1869).

(6) Elle est légèrement inférieure dans ce deuxième cas.

(7) Une injection plus forte détruirait le tourbillon et provoquerait un tourbillon de sens inverse, comme en 1956.

THERMODYNAMIQUE MACROSCOPIQUE. — *Sur les notions d'effluence et de production d'entropie, et sur la loi de Fourier.* Note de M. **Maurice Roy**.

1. En Thermodynamique macroscopique, pendant le temps $dt$ et pour un élément matériel, de volume $dV$ à l'instant $t$ et de température absolue T quasi-uniforme à ce moment, le second principe peut s'exprimer [1] :

$$d'Q = T\,dS - d'f \tag{1}$$

($d'Q$, chaleur reçue de toute origine extérieure ou limitrophe; $dS$, variation de l'entropie S de l'élément; S, *fonction d'état* seulement; $d'f$, « travail non compensé », dû aux seules irréversibilités *intrinsèques*). Dans (1), $d'f$ est essentiellement positif, et nul seulement en transformation réversible ou *subréversible*, la simple conduction de chaleur rentrant dans ce dernier cas.

En postulant que l'intensité de la conduction thermique soit représentable par un champ de vecteurs $\vec{q}\,(x_i, t)$, $d'Q$ s'exprime

$$d'Q = -\,dV\,dt\,\operatorname{div}\vec{q}. \tag{2}$$

Pour faire apparaître les notions en question, on met (1) et (2) sous les formes

$$\left\{\begin{aligned} dS &= \frac{d'Q}{T} + \frac{d'f}{T},\\ \frac{d'Q}{T} &= -\,dV\,dt\left[\operatorname{div}\frac{\vec{q}}{T} + \frac{\vec{q}\,\operatorname{grad}T}{T^2}\right]. \end{aligned}\right. \tag{3}$$

Regardant alors $\vec{q}/T$ comme l'intensité d'un *courant d'entropie*, on appelle « effluence d'entropie de $dV$ pendant $dt$ » la quantité

$$d_{\text{eff}}S \equiv dV\,dt\,\operatorname{div}\frac{\vec{q}}{T}. \tag{4}$$

Puis, notant que le second principe entraîne que le produit scalaire $(\vec{q}\,\operatorname{grad}T)$ est nécessairement négatif puisque la chaleur s'écoule toujours du chaud au froid, on appelle « production d'entropie dans $dV$ pendant $dt$ » la somme essentiellement positive ou nulle :

$$d_{\text{pr}}S = -\,dV\,dt\,\frac{\vec{q}\,\operatorname{grad}T}{T^2} + d'f. \tag{5}$$

L'expression (3) devient alors

$$dS = -\,d_{\text{eff}}S + d_{\text{pr}}S,$$

qui représente formellement un *bilan d'entropie.*

2. Les deux notions introduites dans ce bilan ne procurent au fond qu'un avantage purement formel de « présentation » du second principe, au prix d'ailleurs de deux inconvénients.

Le premier est que la signification d'*intensité d'un courant d'entropie* donnée au champ vectoriel $\vec{q}/T$, dont on postule existence et unicité, enlève à l'entropie sa classique signification de « fonction d'état » pour le système considéré.

Le second est que, dans (5), l'adjonction à $d'f$ du terme positif $d'\varphi \equiv T[-dV\, dt(\vec{q}\,\text{grad}\ T)/T^2]$, essentiellement lié à l'existence d'un gradient de température en relation avec une conduction thermique intrinsèque, peut laisser croire que, *comme les irréversibilités intrinsèques* contribuant à $d'f$ par éléments tous positifs, cette conduction est cause d'une déperdition d'énergie *de même nature que* $d'f$.

Bien entendu, et nécessairement, il n'en est absolument rien. D'ailleurs, les thermodynamiciens qui adoptent et utilisent les notions d'*effluence* et de *production* d'entropie n'expriment pas la propagation unidimensionnelle (selon l'axe $\vec{x}$) de la chaleur dans un élément de solide fixe et indilatable [2] autrement que par l'équation

$$\rho\, dV\, dt\, c\, \frac{\partial T}{\partial t} (\equiv T\, dS = d'Q) = dV\, dt\, \frac{\partial}{\partial x}(-q), \tag{6}$$

avec $q = -\varkappa\,(\partial T/\partial x)$, équation qui n'est autre que (1), avec $d'f \equiv 0$.

3. Une signification de perte énergétique du terme $d'\varphi$ précité ne se conçoit que par rapport à une source de chaleur unique, de température T. Ce résultat s'établit comme suit, à partir de l'énoncé

$$-d'Q_0 = \Theta\, dS - d'\Phi \tag{7}$$

du second principe [1] pour une transformation au contact d'une source unique $\Theta$ recevant au total la chaleur $d'Q_0$ ($dS$, variation d'entropie du système; $d'\Phi$, « perte énergétique » due aux irréversibilités *intrinsèques et extrinsèques* de la transformation « monothermique » considérée).

Reprenons l'élément solide fixe, indilatable et en conduction unidimensionnelle, pour lequel (1) s'exprime selon (6), soit

$$d'Q = T\, dS = -dV\, dt\, q_x; \qquad \left(g_x \equiv \frac{\partial g}{\partial x}\right). \tag{8}$$

A la température T, cet élément *cède* algébriquement la chaleur $-d\sigma\, dt\, q$ ($q < 0$, si $T_x > 0$; $d\sigma \equiv dV/dx$, section transversale constante) et il *reçoit* la chaleur $d\sigma\, dt\,(-q - dx\, q_x)$ à $(T + dx\, T_x)$. Entre cette température et T, installons une machine réversible de Carnot, adjointe à l'élément solide et apportant à celui-ci et à $(T + dx\, T_x)$ la chaleur qu'il recevait par conduction en sa section extrême correspondante. L'élément solide et la machine adjointe subissent alors une transformation monothermique à T, avec

variation d'entropie réduite à celle $dS$ de l'élément solide, et avec une unique perte énergétique $d'\Phi$ rattachable à la seule conduction thermique.

Au total, la source unique T reçoit algébriquement la quantité de chaleur :

$$d'Q_0 = d\sigma\, dt\left[-q + \frac{T}{T + dx T_x}(q + dx\, q_x)\right] \cong dV\, dt\left[-\frac{T_x}{T}q + q_x\right]. \tag{9}$$

Or, par (7) et avec $\Theta \equiv T$, puis par (8) et (9), l'on a

$$d'\Phi = T\, dS + d'Q_0 = dV\, dt\left(-q_x - \frac{T_x}{T}q + q_x\right) = dV\, dt\left(-\frac{T_x}{T}q\right). \tag{10}$$

En conduction *tridimensionnelle*, l'équation (10) devient évidemment

$$d'\Phi = -dV\, dt\frac{\vec{q}\,\mathrm{grad}\,T}{T} = d'\varphi, \tag{11}$$

qui démontre l'identité de $d'\Phi$ et de $d'\varphi$. Ce terme n'est, d'ailleurs, autre que le travail que fournit, en réalité, la machine de Carnot ci-dessus (si, par exemple, $T_x$ est $> 0$, donc $q < 0$, cette machine transfère de la chaleur de $T + dx\, T_x$ à T, en « produisant » le travail $d'\Phi$).

4. Le fait que grad T est « cause » de flux conductif, sans contribuer toutefois à $d'f$ de (1), ne doit pas le faire prendre pour une *variable d'état.* Seule, comme variable thermique, la température T intervient dans la définition *macroscopique* de l'état, à l'exclusion de ses dérivées quelconques. *Il ne semble même pas* que les vitesses $\dot{T}_{x_i} \equiv d(\partial T/\partial x_i)/dt$ de variation des composantes de grad T puissent, en général, intervenir dans les « résistances passives » intrinsèques, à travail $-d'f$.

5. Venons à la loi de Fourier qui, à l'instant $t$, en milieu anisotrope et en axes $x_i(i = 1, 2, 3)$ avec composantes $T_{x_i}$ du vecteur grad T, s'exprime (tenseur $\varkappa_{ij} \to$ scalaire $\varkappa$, en milieu isotrope) :

$$q_i = -\varkappa_{ij} T_x \qquad (j \text{ muet} = 1, 2, 3). \tag{12}$$

Il est clair que (12) n'est autre qu'une *linéarisation* du courant thermique $\vec{q}$ par rapport au vecteur grad T, qui occasionne ce courant.

En fait, cette linéarisation se trouve souvent utilisée aujourd'hui pour de très forts gradients, et l'on doit se demander si l'hypothèse simplificatrice (12) reste alors admissible, une interrogation analogue se justifiant aussi pour l'approximation de la loi de viscosité de Navier-Stokes dans les couches-limites d'écoulements supersoniques ou hypersoniques, où ces deux interrogations sont d'ailleurs concomitantes.

Reprenant le cas simple du solide fixe, isotrope, indilatable et en conduction unidimensionnelle, supposons que la loi de Fourier $q = -\varkappa T_x$ soit remplacée par un développement jusqu'au second ordre inclus, de la forme

$$q = -\varkappa T_x\left(1 + \frac{\varepsilon l T_x}{T_0}\right), \tag{13}$$

($l$ et $T_0$, longueur et température de référence; $\varepsilon$, nombre pur et *a priori* petit), ce qui substitue à (6) l'équation

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\varkappa T_x\left(1 + \varepsilon \frac{l}{T_0} T_x\right)\right]. \tag{14}$$

L'observation de barres solides fortement chauffées et refroidies, avec enregistrement de températures au moyen de sondes espacées et à faible temps de réponse comme aujourd'hui praticable, permettrait d'apprécier, d'après (14), $\varkappa$ et $\varepsilon$ en fonction de conditions d'expérience largement variées.

En conduction stationnaire, l'écart $(T'_1 - T_0)$ calculé selon (14) et pour deux points distants de $l$ suivant $\vec{x}$ est relié, pour un même flux thermique $q$, à l'écart $(T_1 - T_0) = ql/\varkappa$ selon la loi linéaire classique par la formule

$$\frac{T_0 - T'_1}{T_0 - T_1} = 1 + \frac{\varepsilon q l}{\varkappa T_0}.$$

Loin des trop basses températures, une valeur non négligeable de $\varepsilon$ ($\varepsilon \cong 0{,}1$ par exemple) n'entraîne qu'un écart relatif nettement plus faible des distributions de température dans le milieu conducteur, si la température elle-même n'y varie pas trop largement ($T_1 - T_0 \cong 0{,}2\, T_0$, par exemple), ainsi qu'il arrive souvent dans le cas de solides. Mais, il n'en est sans doute plus de même, par exemple, dans un fluide et à travers l'épaisseur d'une onde de choc hypersonique.

6. De toute façon, l'apparition dans (14) d'un terme du second ordre en $T_x$, rattachable à l'expression $d'Q$ de (1), est sans relation avec une irréversibilité quelconque telle celle (extrinsèque) qui explique le terme $d'\Phi = d'\varphi$ de (11).

(1) M. Roy, *Mécanique des milieux continus*, I, Gauthier-Villars, Paris, 1950, p. 33.
(2) J. Meixner, *Ann. Physik*, 39, 1941, p. 335.

EMBRYOLOGIE. — *Nouvelles observations sur l'orientation de l'embryon dans l'œuf d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*). Note de MM. **Paul Ancel** et **Albert Raynaud** (1).

Poursuivant l'étude, entreprise précédemment (2), de l'orientation de l'embryon d'Orvet, par rapport aux axes de l'œuf, nous avons effectué au cours de cette année, de nouvelles observations que nous résumons ici; elles se rapportent à deux catégories d'œufs.

1. Œufs contenant un embryon déja formé. — *a. Orientation de l'embryon par rapport aux axes de l'œuf.* — La position de l'embryon a été notée sur l'œuf, *in situ*, dans l'oviducte, pour trois portées (nos IV à VI) comportant au total 38 œufs embryonnés; elle est résumée dans le tableau I; on voit que chez 33 des 38 œufs, le grand axe de l'embryon était disposé dans un plan perpendiculaire au grand axe de l'œuf; dans un œuf, ce grand axe de l'embryon était parallèle au grand axe de l'œuf et dans quatre œufs il était oblique par rapport à cet axe. Si l'on totalise ces résultats avec ceux apportés l'année précédente (2) on obtient les nombres suivants : Sur 70 œufs embryonnés actuellement étudiés, 57 (c'est-à-dire environ 80 %) possèdent un embryon dont le grand axe est disposé dans un plan perpendiculaire au grand axe de l'œuf; 8 œufs (11,4 %) contiennent un embryon dirigé obliquement par rapport au grand axe de l'œuf et quatre embryons ont leur axe longitudinal allongé parallèlement au grand axe de l'œuf.

Tableau I.

| | Nombre d'œufs | | Axe embryonnaire disposé | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Portée. | de la portée. | étudiés. | suivant le grand axe de l'œuf. | perpendiculairement au grand axe de l'œuf. | obliquement par rapport au grand axe de l'œuf. |
| IV. 26 juin 1959...... | 13 | 10 | 1 | 7 | 2 |
| V. 30 » » ...... | 13 | 13 | 0 | 13 | 0 |
| VI. 6 juillet » ...... | 15 | 15 | 0 | 13 (*) | 2 (*) |
| Total....... | 41 | 38 | 1 | 33 | 4 |

(*) Approximativement, car ces embryons, plus avancés en développement que les précédents, présentaient déjà une légère courbure.

*b. Orientation de l'embryon par rapport à l'oviducte.* — Tous les œufs, dans ces trois portées, étaient ellipsoïdaux et avaient leur grand axe coïncidant avec l'axe longitudinal de l'oviducte. Parmi les 33 œufs chez lesquels le grand axe de l'embryon était disposé dans le plan perpendiculaire au grand axe de l'œuf, 32 étaient disposés de telle sorte qu'en examinant l'œuf *in situ* dans l'oviducte, le bout cranial de l'oviducte étant placé à la gauche de l'observateur, l'extrémité céphalique de l'embryon était disposée en avant (ce sont donc des cas de « position normale »); dans

un cas, au contraire, la tête de l'embryon était dirigée du côté opposé (position inversée).

Dans les deux oviductes l'orientation de ces 32 embryons était la même par rapport à l'axe longitudinal de l'oviducte : tous les embryons avaient leur tête dirigée du côté droit de la mère; nous confirmons ainsi l'observation effectuée en 1958 et schématisée dans la figure 1 de notre Note précédente (2).

Dans l'œuf dont l'embryon était dirigé parallèlement au grand axe, la tête de l'embryon était située du côté cranial de l'oviducte [il en était de même dans cette portée (n° IV) pour les deux embryons orientés obliquement par rapport au grand axe de l'œuf].

2. Œufs au stade du disque germinatif. — Chez trois orvets gravides capturés les 12 et 19 juin (tableau II) les œufs montraient seulement un disque germinatif; ce disque se présentait sous forme d'une aire d'un blanc jaunâtre, plus claire que le restant de l'œuf, de forme en général ovale. La situation, la forme et l'orientation du disque germinatif étaient les suivants dans les œufs des trois portées (tableau II) :

Tous ces disques, à l'exception d'un seul (œuf 08, orv. 176) étaient situés sur la face de l'œuf tournée du côté dorsal de la mère; un certain nombre d'entre eux étaient situés exactement sous la ligne dorsale d'insertion du mésentère sur l'oviducte, mais la plupart d'entre eux étaient situés un peu latéralement par rapport à cette ligne, dans la zone latéro-dorsale de l'œuf, parfois même à égale distance de la ligne dorsale d'insertion du mésentère et de la bande musculaire longitudinale qui court ventralement le long de l'oviducte. Chez l'œuf 08 (orv. 176), qui était un peu plus petit que les autres œufs de la portée, le disque germinatif était situé sur le côté de l'œuf tourné du côté ventral de l'oviducte.

Tableau II.

| Portée. | Nombre d'œufs de la portée. | Disque germinatif de forme | | |
|---|---|---|---|---|
| | | ovale. | circulaire. | non définie. |
| du 12 juin 1959 | 7 | 7 | 0 | 0 |
| du 19 » » | 9 | 8 | 1 | 0 |
| du 19 » » | 11 | 9 | 1 | 1 |

Chez 24 des 27 œufs de ces portées, les disques germinatifs avaient la forme d'une ellipse (leurs axes mesuraient environ $4 \times 3$ mm dans une portée de $6 \times 3$ mm dans une autre portée); pour 23 de ces œufs, le grand axe du disque germinatif était orienté parallèlement au grand axe de l'œuf et donc parallèlement à l'axe longitudinal de l'oviducte (tous ces œufs avaient leur grand axe coïncidant avec l'axe longitudinal de l'oviducte). Cependant chez un des œufs de la portée de l'orvet orv. 176 (œuf 08), le disque germinatif qui exceptionnellement était situé du côté ventral de l'oviducte, avait son grand axe situé dans le plan perpendiculaire au grand axe de l'œuf. Deux autres œufs avaient un disque germinatif grossiè-

rement circulaire; chez un autre œuf, enfin, le disque n'avait pas de forme nettement définie.

Après avoir été examinés à la loupe binoculaire au fort grossissement, ces œufs ont été fixés, puis colorés *in toto* au carmin au borax et étudiés histologiquement; cet examen a montré que la surface du disque était déjà totalement segmentée, bien qu'il n'y ait pas encore d'indice d'organisation de l'embryon.

DISCUSSION. — Les nouvelles observations ici rapportées conduisent aux constatations suivantes :

1. Pour 80 % des œufs d'Orvet contenant un embryon formé, l'axe longitudinal de l'embryon est situé dans un plan perpendiculaire au grand axe de l'œuf; l'embryon est situé sur le côté dorsal de l'œuf, et dans chaque oviducte il a la tête tournée vers le côté droit de la mère (3).

2. Dans les œufs encore au stade du disque germinatif, ce disque est en général situé sur le côté dorsal de l'œuf ou sur son côté dorso-latéral; ces disques, segmentés déjà en surface, ont, chez 88 % des œufs, une forme ellipsoïdale; dans 85 % des cas, le petit axe de cette ellipse est situé dans un plan perpendiculaire au grand axe de l'œuf; or, nous venons de montrer que chez 80 % des œufs embryonnés, le grand axe de l'embryon était précisément situé dans un plan perpendiculaire au grand axe de l'œuf; il est donc naturel de considérer que le petit axe du disque germinatif ovale, représente le futur plan de symétrie de l'embryon, déjà fixé à ce stade; dans une des trois portées, l'aspect des follicules rompus indiquait que les œufs venaient d'être récemment ovulés et venaient donc de pénétrer tout récemment dans l'utérus.

Ceci conduit à rapprocher de nos constatations les observations antérieures effectuées par Oppel et Nicolas : Oppel (4), en 1892, montre que le disque germinatif de l'œuf d'Orvet, au stade qui correspond à la pénétration des spermatozoïdes, avant la fusion des deux pronucléi, est ovale. Nicolas (5), en 1900, a constaté que sur 11 œufs d'Orvet qui venaient de pénétrer dans l'oviducte, les disques germinatifs de 8 d'entre eux étaient ovales, et avaient leur grand axe dirigé parallèlement au grand axe de l'œuf; l'étude microscopique lui a permis d'établir que dans tous ces œufs récemment fécondés, les pronucléi mâle et femelle étaient arrivés à proximité ou au contact l'un de l'autre. En rapprochant ce fait de nos observations rapportées ci-dessus, on peut inférer que le plan de symétrie du futur embryon doit donc être déjà déterminé dans le disque germinatif non encore segmenté, de l'œuf d'Orvet (6).

(1) Avec l'assistance technique de Mlle J. Defoort, du C. N. R. S.

(2) P. ANCEL et A. RAYNAUD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1086 et *erratum*, 248, p. 2671.

(3) H. Strahl (*Arch. Anat. Physiol. Lpz.*, Anat. Abth., 1883, p. 1-43) avait déjà noté la position du disque germinatif de l'Orvet sur le côté dorsal de l'œuf (même observation faite chez *L. agilis* et *L. vivipara*). Will L. (*Arch. Ver. Naturg. Mecklenb.*, 50, 1896,

p. 168-189) mentionne incidemment que dans des œufs d'Orvet allongés dans l'oviducte qu'il a examinés, la tête de l'embryon était toujours dirigée du même côté du petit axe de l'œuf (l'auteur ne précise pas de quel côté et ne parle pas de l'orientation des embryons dans les deux oviductes).

(4) A. Oppel, *Archiv. Mikr. Anat.*, 39, 1892, p. 215-290.

(5) A. Nicolas, *Arch. Anat. micr.*, 3, 1900, p. 457-489.

(6) Il faut rapprocher de ce résultat, les observations de Will L. (1896) : cet auteur constate que dans l'œuf de *Platydactylus mauritanicus*, le premier sillon de segmentation se confond avec le petit axe de l'œuf; ayant montré antérieurement (chez *Platydactylus facetanus* et chez *Lacerta*) que la position du futur embryon se trouve aussi dans la direction du petit axe de l'œuf, il en conclut que le premier sillon de segmentation serait parallèle au futur plan de symétrie de l'embryon ou se confondrait avec ce plan; il observe en outre que la segmentation dans le disque germinatif est excentrique et qu'elle est la plus rapide dans l'aire du disque qui correspond à la future extrémité postérieure de l'embryon [une constatation semblable est faite par F. Vay (1893) chez *Tropidonotus natrix*].

*(Institut Pasteur, Laboratoire de Sannois, Seine-et-Oise.)*

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la définition des séries de base de polynomes* [1]. Note [*] de M. **Maurice Falgas**, présentée par M. Paul Montel.

3. *Premier exemple.* — Si U est l'application identique de $\mathfrak{T}$ sur $\mathfrak{T}$, si $\mathcal{V}$ est l'espace vectoriel des fonctions holomorphes autour de l'origine, si $s_n$ est le polynome obtenu en arrêtant le développement de Taylor de $f$ au $n^{\text{ième}}$ terme, si $\mathcal{F}_f$ est le filtre élémentaire associé sur $\mathfrak{T}$ à la suite $(s_n)$ $(n = 0, 1, \ldots)$, alors, lorsque $f$ décrit $\mathcal{V}$, $\mathcal{F}_f$ décrit un ensemble $\mathcal{U}$ de filtres vérifiant la propriété B et l'on obtient la définition des séries de base utilisée par M. Whittaker.

4. *Utilisation d'un ensemble $\mathcal{U}$, isomorphe algébriquement à une somme directe d'espaces de fonctions holomorphes.* — $\Delta$ est une réunion finie de domaines simplement connexes bornés $\Delta_i$, deux à deux disjoints. $\mathcal{C}_{\Delta_i}$ est l'espace vectoriel des fonctions holomorphes dans $\Delta_i$ et nulles sur $\complement \Delta_i$. $\mathcal{C}_\Delta$ est l'espace somme directe des $\mathcal{C}_{\Delta_i}$, muni de la topologie de la convergence compacte dans $\Delta$. D est un autre domaine simplement connexe et $\mathcal{C}_D$ est l'espace vectoriel des fonctions holomorphes dans D. $\mathfrak{T}$ est partout dense dans $\mathcal{C}_\Delta$ ainsi que dans $\mathcal{C}_D$.

Théorème 3. — *Le dual topologique $\mathcal{C}'_\Delta$ de $\mathcal{C}_\Delta$ peut être identifié à l'ensemble des fonctions holomorphes dans un voisinage de $\complement \Delta$ et nulles à l'infini.*

Dans le cas où les $\Delta_i$ ne sont pas simplement connexes, si $\Lambda_j (j = 0, 1, \ldots, p)$ sont les composantes connexes de $\complement \Delta$, si $\varphi = \sum_{j=0}^{p} \varphi_j$ (où $\varphi_j$ est une fonction holomorphe dans un voisinage quelconque de $\Lambda_j$, nulle à l'infini lorsque le point à l'infini appartient à $\Lambda_j$), $\mathcal{C}'_\Delta$ est alors identifiable à l'ensemble des expressions telles que $\varphi$.

Théorème 4. — *Pour que l'application linéaire de $\mathfrak{T}$ dans $\mathfrak{T}$ définie par la série génératrice* (2) *soit la restriction à $\mathfrak{T}$ d'une application linéaire continue de $\mathcal{C}_\Delta$ dans $\mathcal{C}_D$, il est nécessaire et suffisant que la série double obtenue en remplaçant dans* (2) T *par* $1/x$ *et en divisant tous les termes de la nouvelle série par $x$, soit la série de Laurent d'une fonction* K *des variables* $(x, z)$, *holomorphe dans* $\left(x \in \complement \bar{\Delta};\ z \in D\right)$, *nulle pour* $(x = \infty,\ z \in D)$, *et que, à tout*

*compact* $A \subset D$, *on puisse associer un voisinage* $V_A$ *de* $\complement \Delta$ *tel que, pour chaque* $z \in A$, *la fonction* $(x \rightarrow K(x, z))$ *soit une fonction holomorphe dans* $V_A$. *L'application de* $\mathcal{C}_\Delta$ *dans* $\mathcal{C}_D$ *est alors définie par*

$$(8) \qquad f(z) \rightarrow \frac{1}{2i\pi} \int_L f(x) K(x, z)\, dx.$$

[L *contour rectifiable simple parcouru dans le sens positif, intérieur à* $\Delta$ *et laissant en son intérieur les points singuliers de* $(x \rightarrow K(x, z))$, *donc dépendant des points z en lesquels on veut définir la fonction.*]

Si maintenant, à chaque élément $f \in \mathcal{C}_\Delta$, on associe la trace sur $\mathfrak{T}$ du filtre des voisinages de $f$ dans $\mathcal{C}_\Delta$, on obtient un ensemble $\mathfrak{U}$ de filtres vérifiant la propriété B, et l'on peut prendre pour $\mathfrak{V}$ l'image par U prolongé, de $\mathcal{C}_\Delta$ dans $\mathcal{C}_D$. On a alors :

Théorème 5. — *Si les conditions du théorème 3 sont réalisées, si* $(p_m)$ *est une base de* $\mathfrak{T}$ *et si le développement de Laurent de* K *considéré comme série formelle en* $(x, z)$ *est mis sous la forme*

$$(9) \qquad \sum_{m=0}^{\infty} \pi_m(x) p_m(z),$$

*pour que chaque élément* $f \in \mathcal{C}_\Delta$ *définisse une série de base de* $U(f) = g \in \mathcal{C}_D$, *il faut et il suffit que, pour tout m, la série formelle* $\pi_m(x)$ *soit le développement de Laurent d'une fonction* $\varphi_m$, *nulle à l'infini, holomorphe dans un voisinage* $V_m$ *de* $\complement \Delta$. *Le coefficient* $A_m$ *de* $p_m$ *dans cette série de base est défini par*

$$(10) \qquad A_m = \frac{1}{2i\pi} \int_L f(x) \varphi_m(x)\, dx.$$

[L *contour analogue à celui défini dans la relation* (8), *mais pour lequel* $\varphi_m$ *remplace* $(x \rightarrow K(x, z))$.]

Nous obtenons ainsi des conditions qui étaient supposées *a priori* réalisées par MM. R. C. Buck et R. P. Boas.

Lorsque la série (2) est partout divergente, on peut dans de nombreux cas se ramener à une série convergente en utilisant un isomorphisme algébrique V de $\mathfrak{T}$ sur $\mathfrak{T}$ choisi de manière que V.U soit la restriction à $\mathfrak{T}$ d'une application continue d'un espace $\mathcal{C}_\Delta$ dans un espace $\mathcal{C}_D$. Ainsi la série représentée formellement par

$$(11) \qquad (1 - T)^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} n!\, T^{n+1} z^n = \sum_{n=0}^{\infty} p_n(z) T^{n+1},$$

signalée par MM. R. C. Buck et R. P. Boas (*loc. cit.*) avec des notations un peu différentes, ne peut pas être traitée par leur méthode en raison de sa divergence. Mais, si $\Delta$ est un domaine étoilé borné contenant l'origine,

si D est un domaine simplement connexe contenu dans $\Delta$, si V est l'application de $\mathcal{C}_\Delta$ dans l'ensemble des fonctions entières d'ordre 1 définie par

$$(12)\qquad f(z) \to \frac{1}{2i\pi}\int_\Gamma \frac{f(\zeta)}{\zeta} e^{\frac{z}{\zeta}} d\zeta$$

($\Gamma$ contour simple entourant l'origine, intérieur à $\Delta$ et parcouru dans le sens positif).

On peut alors définir au moyen de (11) des séries de base. Par exemple si l'on choisit la base $(p_m)$ formée par les polynomes qui figurent dans (10), on voit que toute fonction de la forme

$$(13)\qquad \frac{1}{2i\pi}\int_\Gamma \mathrm{G}(x, z)\, f(x)\, dx \qquad (f \in \mathcal{C}_\Delta)$$

[la série de Laurent de G $(x, z)$ étant

$$\mathrm{G}(x, z) = -\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{m!}{n!} \frac{z^m}{x^{n+1}}\Bigg]$$

admet une série de base unique associée à $f$ et définie par

$$\mathrm{A}_m = -\frac{f^{(m+1)}(0)}{((m+1)!)^2}.$$

Notre méthode peut encore s'appliquer à la théorie des distributions, par exemple en prenant pour U la restriction à $\mathcal{V}$ d'une application continue de $\mathcal{E}_\Delta$ dans $\mathcal{D}'_\mathrm{D}$ (2).

Donnons enfin un théorème d'unicité.

Théorème 6. — *Si, dans $\mathcal{C}'_\Delta$, l'adhérence $\overline{\Phi}$ de l'espace $\Phi$ engendré par les $\varphi_m$, ne contient pas le sous-espace $\mathcal{H}^0$ de $\mathcal{C}'_\Delta$ orthogonal à* $\mathrm{U}^{-1}(0)$, *il existe dans $\mathcal{V}$ au moins une fonction non nulle dont une série de base a ses coefficients tous nuls et réciproquement, si $\mathcal{H}^0 \subset \overline{\Phi}$, il n'existe pas de telles fonctions.*

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) Cf. *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2705.

(2) Pour la définition de ces espaces, *voir* par exemple L. Schwartz, *Théorie des distributions.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations intégrales linéaires de deuxième espèce de Volterra avec noyau de translation.* Note (*) de M. **Mauro Picone**, présentée par M. Henri Villat.

Je dis que la matrice $\varphi(P)$, fonction du point P, *est une matrice de translation avec la direction d*, si l'ensemble de points, où elle est définie, est changé en lui-même par une translation quelconque de direction $d$, et l'on a $\varphi(P') \equiv \varphi(P)$ si le point P′ s'obtient à partir de P par une telle translation. Je considérerai ici, exclusivement, des fonctions de translation de deux variables réelles $x$ et $y$, avec une direction à nombres directeurs égaux. Celles-ci s'obtiennent toutes en définissant arbitrairement $\varphi$, pour $y = 0$, sur un ensemble de points de l'axe réel, et en posant $\varphi(x, y) = \varphi(x - y)$, si $x - y$ appartient à cet ensemble.

Soit $(a, b)$ $(a \geqq -\infty, b \leqq +\infty, a < b)$ un intervalle de l'axe réel. Je dirai que la matrice $\varphi(x)$, fonction de la variable réelle $x$, à éléments complexes, appartient à la classe $C(a, b)$, si, pour chaque nombre réel $c$, plus grand que $a$ et plus petit que $b$, elle est sommable, au sens de Lebesgue, dans l'intervalle $(a, c)$. Je représenterai toujours par $\lambda$ un nombre réel arbitraire ou l'infini positif, et par $\mu$ un nombre réel et positif arbitraire ou l'infini positif. Cela posé, on peut donner les énoncés suivants, aux deux problèmes que nous allons considérer.

Problème A. — *On donne : Un intervalle* $(-\infty, \lambda)$, *une matrice* $f(x)$ *de classe* $C(-\infty, \lambda)$ *et une matrice carrée* $K(x)$, *sommable dans l'intervalle* $(0, +\infty)$, *d'ordre égal au nombre des lignes de la* $f(x)$. *Il s'agit de trouver une matrice* $u(x)$, *semblable à la* $f(x)$ *et elle aussi de classe* $C(-\infty, \lambda)$, *solution de l'équation*

$$f(x) + \int_{-\infty}^{x} K(x-y)\, u(y)\, dy = u(x), \tag{1_A}$$

*qui doit être satisfaite, presque partout (p. p.), dans l'intervalle* $(-\infty, \lambda)$.

Problème B. — *On donne : Un nombre réel* $x_0$, *un intervalle* $(x_0, x_0 + \mu)$, *une matrice* $f(x)$ *de classe* $C(x_0, x_0 + \mu)$, *et une matrice carrée* $K(x)$ *de la classe* $C(0, \mu)$, *d'ordre égal au nombre des lignes de la* $f(x)$. *Il s'agit de trouver une matrice* $u(x)$, *semblable à la* $f(x)$, *elle-même de classe* $C(x_0, x_0 + \mu)$, *solution de l'équation*

$$f(x) + \int_{x_0}^{x} K(x-y)\, u(y)\, dy = u(x), \tag{1_B}$$

*qui doit être satisfaite, p. p., dans l'intervalle* $(x_0, x_0 + \mu)$.

Toutes les matrices successivement définies par les relations

$$K^{(1)}(x) = \int_0^x K(x-y)K(y)\, dy, \quad \ldots, \quad K^{(n+1)}(x) = \int_0^x K^{(n)}(x-y)\, K(y)\, dy, \quad \ldots,$$

sont sommables dans l'intervalle $(0, +\infty)$ où elles sont toutes de classe $C(0, \mu)$, du fait que $K(x)$ est sommable dans l'intervalle $(0, +\infty)$ où elle est de classe $C(0, \mu)$. A la matrice $K(x)$ on donnera le nom de *noyau* de l'équation $(1_A)$ ou $(1_B)$, et aux matrices $K^{(1)}(x)$, $K^{(2)}(x)$, ..., celui de *premier*, *second*, ..., *noyau itéré* du noyau $K(x)$. On a les théorèmes suivants :

I. *La série*

$$K^{(0)}(x) + K^{(1)}(x) + K^{(2)}(x) + \ldots \qquad [K^{(0)}(x) \equiv K(x)], \tag{2}$$

*est p. p. absolument convergente, dans l'intervalle* $(0, +\infty)$, *pour le problème* A, *dans l'intervalle* $(0, \mu)$, *pour le problème* B.

$\text{II}_A$. *S'il existe une fonction numérique* $F(x)$, *sommable dans l'intervalle* $(0, +\infty)$, *pour laquelle on a, dans le même intervalle et quel que soit le nombre naturel n* [1], $\left|\sum_{i=0}^{n} K^{(i)}(x)\right| \leq F(x)$, *la matrice*

$$H(x) = \sum_{i=0}^{+\infty} K^{(i)}(x), \tag{3}$$

*est sommable dans l'intervalle* $(0, +\infty)$. *On appellera* $H(x)$ *le noyau résolvant de l'équation* $(1_A)$ *car il existe une et une seule solution de cette équation, donnée par la formule*

$$u(x) = f(x) + \int_{-\infty}^{x} H(x-y) f(y)\, dy. \tag{4}$$

$\text{II}_B$. *Il existe une et une seule solution de l'équation* $(1_B)$ *donnée par la formule*

$$u(x) = f(x) + \int_{x_0}^{x} H(x-y) f(y)\, dy, \tag{5}$$

*la matrice* $H(x)$ *étant définie par la* (3) *et de classe* $C(0, \mu)$.

En désignant par $x_0$ un nombre réel ou l'infini négatif et par $\alpha$ un nombre complexe quelconque, je dis que la matrice $\varphi(x)$ *admet la transformée de Laplace d'origine* $x_0$ *et paramètre* $\alpha$, si la matrice $e^{-\alpha x}\varphi(x)$ est sommable dans l'intervalle $(x_0, +\infty)$ et je poserai alors

$$\overset{*}{\varphi}_{x_0}(\alpha) = \int_{x_0}^{+\infty} e^{-\alpha x}\varphi(x)\, dx \qquad \left(\text{en part. } \overset{*}{\varphi}_{-\infty}(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x}\varphi(x)\, dx\right).$$

Il est bien connu que, si, dans le problème A, en y supposant $\lambda = +\infty$, les fonctions $K(x)$, $f(x)$ et $u(x)$ admettent les transformées de paramètre $\alpha$, pour la première d'origine O et pour les autres d'origine $-\infty$, et, dans le problème B, en y supposant $\mu = +\infty$, les mêmes fonctions admettent les transformées de paramètre $\alpha$, pour la première aussi d'origine 0 et pour les autres d'origine $x_0$, des équations $(1_A)$ et $(1_B)$, sup-

posées satisfaites, on tire, respectivement, les égalités :

$$(\mathrm{I}_A^*) \qquad \overset{*}{f}_{-\infty}(\alpha) + \overset{*}{\mathrm{K}}_0(\alpha)\,\overset{*}{u}_{-\infty}(\alpha) = \overset{*}{u}_{-\infty}(\alpha),$$

$$(\mathrm{I}_B^*) \qquad \overset{*}{f}_{x_0}(\alpha) + \overset{*}{\mathrm{K}}_0(\alpha)\,\overset{*}{u}_{x_0}(\alpha) = \overset{*}{u}_{x_0}(\alpha);$$

on a proposé de les employer pour le calcul numérique de $\overset{*}{u}_{-\infty}(\alpha)$ ou de $\overset{*}{u}_{x_0}(\alpha)$. Mais il faut évidemment connaître des conditions suffisantes pour la validité de ces égalités. On en trouvera dans les théorèmes suivants :

$\mathrm{III}_A$. *Si, dans l'intervalle* $(0, +\infty)$, *est*

$$(6) \qquad |\mathrm{K}(x)| \leq c\,\frac{e^{\gamma x}}{x^{\delta}},$$

*avec* $c \geq 0$, $0 \leq \delta < 1$, *et*

$$\gamma + \left(\frac{\tau c}{\sigma}\right)^{\tau}\left(\frac{\tau}{\tau-1}\right)^{\tau-1} < 0 \qquad \left[\left(\frac{\tau}{\tau-1}\right)^{\tau-1} = 1, \text{ pour } \tau = 1\right]$$

*où* $\sigma$ *indique un nombre positif arbitraire plus petit que* 1 *et* $\tau = 1/(1-\delta)$, *l'équation* $(\mathrm{I}_B)$ *possède une et une seule solution, et l'égalité* $(\mathrm{I}_A^*)$ *est valable, pour tout paramètre* $\alpha$ *pour lequel* $f(x)$ *admet la transformée d'origine* $-\infty$ *et l'on a*

$$(7) \qquad \mathrm{R}(\alpha) > \gamma + \left(\frac{\tau c}{\sigma}\right)^{\tau}\left(\frac{\tau}{\tau-1}\right)^{\tau-1} \qquad \left[\left(\frac{\tau}{\tau-1}\right)^{\tau-1} = 1, \text{ pour } \tau = 1\right],$$

*où* $\mathrm{R}(\alpha)$ *représente la partie réelle de* $\alpha$.

$\mathrm{III}_B$. *Si, dans l'intervalle* $(0, +\infty)$ *subsiste la* (6), *avec* $c \geq 0$, $0 \leq \delta < 1$, *et* $\gamma$ *arbitraire, l'égalité* $(\mathrm{I}_B^*)$ *est valable pour tout paramètre* $\alpha$ *pour lequel* $f(x)$ *admet la transformée, d'origine* $x_0$, *la* (7) *étant vérifiée avec* $\sigma < 1$ *et* $\tau = 1/(1-\delta)$.

De la (7) on tire la relation $\overset{*}{\mathrm{K}}_0(\alpha) < \sigma < 1$, qui a une grande importance à cause des nécessités de la résolution numérique de l'équation $(\mathrm{I}_A^*)$ ou $(\mathrm{I}_B^*)$, par rapport à l'inconnue $\overset{*}{u}_{-\infty}(\alpha)$ ou $\overset{*}{u}_{x_0}(\alpha)$, par le fait que la relation même assure la convergence de la méthode de résolution par itérations successives, en fournissant aussi une majoration de l'erreur avec laquelle chaque itérée approche la solution.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

[1] On sous-entend toujours « presque partout ».

(*Institut National pour les Applications du Calcul, Rome.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE EXTÉRIEURE. — *Sur une extension des surfaces minimales adjointes d'Ossian Bonnet.* Note (*) de M. **Georges Delande**, transmise par M. Frans Van den Dungen.

Nous élaborons une théorie des champs géodésiques d'un espace fibré quadridimensionnel, et nous montrons qu'elle se trouve en relation étroite avec le problème variationnel de Koshmieder (¹). Nous traduisons ensuite, dans le langage des champs géodésiques, les propriétés classiques des surfaces minimales adjointes d'Ossian Bonnet.

Notre étude a comme cadre un espace fibré $(V_4, K_5)$ dont la base $V_4$ est une variété différentiable à quatre dimensions, et la fibre $K_5$ une hyperquadrique à cinq dimensions associée à chaque point $x$ de $V_4$ et isomorphe à l'ensemble des bivecteurs $p$ d'origine $x$. Nous y considérons une grandeur $\Phi$, fonction de l'élément $(x, p)$.

Nous notons $x^i$ ($i = 1, 2, 3, 4$) les coordonnées de $x$, et $p^{ij}$ ($ij = 12, 13, 14, 34, 42, 23$) les composantes de $p$. Ces dernières ne sont pas indépendantes; nous ne pouvons donc, sans précaution préalable, parler des dérivées partielles $\Phi_{ij}$ de $\Phi$ par rapport aux $p^{ij}$. Nous pallions cette difficulté en plongeant $(V_4, K_5)$ dans un espace fibré plus général $(V_4, E_6)$ de base $V_4$ et de fibre $E_6$, où $E_6$ représente l'espace affine des tenseurs $q = (q^{12}, q^{13}, \ldots, q^{23})$ antisymétriques, d'ordre deux et d'origine $x$. La fonction $\Phi$ est prolongée dans $(V_4, E_6)$; nous pouvons y définir ses dérivées partielles par rapport aux $q^{ij}$; les $\Phi_{ij}$ sont alors la trace des $\partial\Phi/\partial q^{ij}$ sur $(V_4, K_5)$.

La fonction $\Phi$ est soumise aux hypothèses suivantes :

(*a*) $\Phi$ est une quantité réelle, définie et positive pour tout élément $(x, p) \in (V_4, K_5)$;

(*b*) $\Phi$ est une fonction positivement homogène et du premier degré en les $p^{ij}$;

(*c*) $\Phi$ est une fonction de classe $C^2$ en les dix quantités $x^i$, $p^{ij}$;

(*d*) le prolongement de $\Phi$ dans $(V_4, E_6)$ est réalisé de telle façon que les quantités $\Phi_{ij}$ soient, dans $(V_4, K_5)$, les composantes d'un bivecteur (nous montrons que cette opération est toujours possible d'une seule manière;

(*e*) le hessien de $\Phi^2$ n'est jamais nul.

Dans l'espace fibré $(V_4, K_5)$ nous construisons les 2-formes

$$\Omega = \Phi_{ij}\, dx^i \wedge dx^j, \qquad \omega = {}^*p_{ij}\, dx^i \wedge dx^j$$

(où les ${}^*p_{ij}$ représentent les composantes duales des $p^{ij}$), ainsi que les congruences

$$\bar{\Omega} \equiv \Omega \qquad (\text{mod}\,\omega),$$

avec la condition

$$d\overline{\Omega} = 0,$$

appelées congruences de Lepage.

Par définition ([2]), tout système de bivecteurs $p^{ij}$ définit un *champ stationnaire bivectoriel* relativement à une 2-forme $\overline{\Omega}$, lorsque les trois conditions suivantes sont remplies :

1° Les quantités $p^{ij}$ sont des fonctions uniformes, continûment différentiables des $x^i$;

2° en tout point $x \in V_4$ les quantités $p^{ij}$ ne peuvent être simultanément nulles;

3° $\overline{\Omega}$ est solution des congruences de Lepage.

Parmi les champs stationnaires bivectoriels $p^{ij}$, il y a lieu de distinguer ceux qui rendent fermée la forme $\overline{\Omega}$ de rang minimal; celle-ci est précisément la forme $\Omega$ définie ci-dessus; ces champs sont alors appelés des *champs géodésiques bivectoriels.*

Un tel champ a pour image une section particulière de l'espace fibré $(V_4, K_5)$; nous le désignons, ainsi que la section qui lui correspond, par la notation $\mathcal{L}_4$. La considération du système associé à $\omega$ nous amène à introduire le concept de surface enveloppée dans un champ géodésique $\mathcal{L}_4$. Si $V_2 \subset V_4$ est une telle surface, elle est caractérisée géométriquement par le fait que l'image $\mathcal{L}_2 \subset (V_4, K_5)$ de ses éléments de contact est une sous-variété de $\mathcal{L}_4$.

Représentons par

$$\pi_i = 0$$

le système associé à $\Omega$.

Nous observons que si la fonction $\Phi$ ne dépend pas explicitement des coordonnées ponctuelles des éléments « point-bivecteur » de $V_4$, les formes linéaires $\pi_i$ sont homologues à zéro sur $V_2$. Il ressort de cette constatation qu'à toute surface $V_2$ enveloppée dans un champ géodésique $\mathcal{L}_4$ correspond une surface $V_2^*$ (déterminée à une translation près) que nous appelons « *surface adjointe à* $V_2$ ». Dans ce cas, nous établissons que $V_2$ est une surface extrémale du problème variationnel

$$\delta \iint \Phi \, du \, dv = 0,$$

où $u$ et $v$ sont les coordonnées curvilignes qui apparaissent dans la représentation paramétrique de $V_2$.

En appliquant successivement l'opération d'adjonction à $V_2$, puis à $V_2^*$, ..., nous engendrons dans $V_4$ des cycles d'ordre quatre. A chaque cycle correspondent quatre classes de surfaces adjointes deux à deux, enveloppées dans des champs géodésiques dits adjoints. Ces champs sont en involution, et chacun d'eux enveloppe deux classes de surfaces qui sont symétriques l'une par rapport à l'autre relativement au point (0, 0, 0, 0).

Nous obtenons ainsi une extension du théorème fondamental de Bonnet; un aspect de ces propriétés a été établi par Koshmieder [1].

Sur toute surface $V_2$ enveloppée dans un champ géodésique bivectoriel nous constatons que

$$\Omega = \Phi \, du \, dv.$$

Cette expression est un invariant par rapport à l'adjonction; par définition, elle constitue l'élément d'aire de $V_2$. Cela étant, nous adoptons dans $V_4$ la métrique bivectorielle de Debever [3]; il lui correspond sur toute surface $V_2$ une métrique bivectorielle fondée sur la notion d'aire bidimensionnelle.

L'étude de cette métrique nous permet d'étendre aux surfaces $V_2$ et à leurs adjointes les propriétés classiques des surfaces minimales adjointes de $E_3$ (espace euclidien ordinaire).

Nous déterminons, d'autre part, une métrique linéaire rapportée à un repère orthogonal; notre $ds^2$ induit une métrique non riemannienne sur toute surface $V_2$; il admet comme cas particulier l'élément linéaire euclidien.

Dans le cas où $V_4$ est un espace-temps, nous déterminons une fonction $\Phi$ à partir de laquelle l'élément linéaire construit est celui de Minkowski, et nous établissons la propriété suivante :

*Moyennant la seule hypothèse que $\Omega$ soit une 2-forme harmonique dans l'espace-temps considéré, celui-ci est alors un espace électromagnétique.*

On peut donc y définir un champ du type électromagnétique. La 2-forme $\Omega$ et sa supplémentaire $^*\Omega$ sont alors respectivement les expressions $\partial A$ et $\partial Q$ introduites en 1955 par MM. Debever et Géhéniau [4]; leur connaissance suffit à caractériser un champ électromagnétique.

(*) Séance du 21 décembre 1959.
(1) *Math. Z.*, 41, 1936, p. 43-55.
(2) TH. LEPAGE, *Bull. Acad. Roy. Belg., Cl. Sc.*, 5e série, 22, 1936, p. 716-729 et 1036-1046.
(3) *Sur une classe d'espaces à connexion euclidienne*, *Thèse*, Hayez, Bruxelles.
(4) *Bull. Acad. Roy. Belg., Cl. Sc.*, 5e série, 41, 1955, p. 346-355.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Extension du théorème de Von Mises à certaines classes de lois de probabilité sur* $R^k$ *et plus généralement sur un espace de Riesz.* Note de M. **Jean-René Barra**, transmise par M. Georges Darmois.

Soit F une loi de probabilité sur la droite et $F_n$ l'histogramme d'un échantillon de cette loi, Von Mises a établi sous la seule continuité de F, la loi unique, limite de celle de la v. a. $W_n = \int (F_n - F)^2\, dF$, quand $n \to \infty$, nous nous proposons de montrer, sans restriction de continuité, que cette propriété d'invariance, s'étend pour $R^k$ à des classes de lois de probabilité.

Soit $L_F^2$ l'espace des classes de fonctions sur $R^k$ telles que

$$\int_{R^k} f^2(P)\, dF(P) < \infty \qquad \text{et} \qquad \Delta_n(P) = \sqrt{n}\,(F_n(P) - F(P)),$$

la distribution de $W_n = \| \Delta_n \|^2$ ne dépend que de $\delta_n$ élément de $L_F^2$ contenant $\Delta_n$ et il suffit donc de passer à la limite dans $L_F^2$.

Théorème I. — *Si $n \to \infty$ la loi de $\delta_n$ (P) tend vers celle de $\delta$ (P) élément aléatoire laplacien centré de $L_F^2$ et de covariance*

$$F(P, Q) = F(P^*Q) - F(P)F(Q).$$

$P^*Q$ est le point de $R^k$ dont les coordonnées sont respectivement la plus petite des coordonnées de P et Q, ou encore si Ω est la relation d'ordre sur $R^k$, produit de la relation d'ordre sur $R^k$, on a $P^* Q = \inf(P, Q)$.

Le noyau $\Gamma(P, Q)$ est symétrique, positif et borné, soient $1/\lambda_j$ ses valeurs propres et $\varphi_j(P)$ ses fonctions propres qui forment un système orthonormal de $L_F^2$, on obtient pour $\delta$ la représentation p.s. $\delta(P) = \sum_j \varphi_j(P)\, U_j/\sqrt{\lambda_j}$ les $U_j$ sont des v. a. normales réduites et indépendantes.

On déterminera la loi de $\| \delta(P) \|^2 = \sum_0^\infty U_j^2/\lambda_j$ par sa f. c.

$$\varphi_{\omega^2}(t) = \prod_j \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{2it}{\lambda_j}}} = \frac{1}{\sqrt{D(2it)}}$$

si $D(\lambda)$ est la fonction de Fredholm (ici de genre 0) attachée au noyau $\Gamma(P, Q)$.

Nous dirons que les points $P_1 \ldots P_n$ de $R^k$ forment :

une *chaîne paire* si $n = 2m$ et $P_1 < P_2 \not> P_3 \ldots P_{2m-2} \not> P_{2m-1} < P_{2m}$;

une *chaîne impaire* si $n = 2m + 1$ et $P_1 < P_2 \not> P_3 \ldots P_{2m-1} < P_{2m} \not> P_{2m+1}$;

un *cycle* si $n = 2m$ et $P_1 < P_2 \not> P_3 \ldots P_{2m-2} \not> P_{2m-1} < P_{2m} \not> P_1$.

Considérons maintenant les points $P_j$ comme aléatoires et suivant

indépendamment la loi F et introduisons les :

$p_m = \text{Prob}\{P_1, \ldots, P_{2m}$ forment une chaîne$\}$;

$p'_m = \text{Prob}\{P_1, \ldots, P_{2m+1}$ forment une chaîne$\}$;

$q_m = \text{Prob}\{P_1, \ldots, P_{2m}$ forment un cycle$\}$;

et les fonctions sur $R^k$;

$p_m(P) = \text{Prob}\{P_1, \ldots, P_{2m-1}, P$ forment une chaîne$\}$.

La fonction $B(\lambda)$ définie pour $|\lambda| < 1$ par

$$B(\lambda) = \exp\left(\sum_{2}^{\infty} (-\lambda)^{m-1} q_m\right)$$

est entière.

Théorème II :

$$D(\lambda) = B(\lambda)\left[1 + \sum_{0}^{\infty} (-\lambda)^{m-1} p'_m\right], \qquad D^*(\lambda) = B(\lambda)\left[1 + \sum_{1}^{\infty} (-\lambda)^m p_m\right]$$

*est entière et égale à la fonction de Fredholm du noyau* F $(P^* Q)$ *de plus*

$$\varphi_j(P) = \frac{\left[\sum_{0}^{\infty} (-\lambda_j)^m p_{m+1}(P)\right] B(\lambda_j)}{D^*(\lambda_j)}.$$

On remarque que

$$D(\lambda) = B(\lambda)\left[\sum_{0}^{\infty} (-\lambda)^m p_{m+1}(\infty)\right].$$

Les résultats précédents ne dépendant que de $\Omega$, soit T *une transformation mesurable de* $R^k$ *qui conserve* $\Omega$, on pose $F_1 \sim F_2$ si $\exists$ T et T′ telles que

$$F_1(P) = F_2(TP) \quad \text{et} \quad F_2(P) = F_1(T'P)$$

soient $F^*$ les classes ainsi obtenues :

Théorème III. — *La loi de probabilité limite de* $W_n$ *ne dépend que de la classe contenant* F, *de plus si* $F_1 \sim F_2$ *les fonctions propres correspondantes se déduisent l'une de l'autre par les mêmes transformations que* $F_1$ *et* $F_2$.

Cas particulier $k = 1$. — *Toutes les lois de probabilité continues appartiennent à la même classe et l'on retrouve le résultat de Von Mises car* $\Omega$ *étant totale il vient*

$$B(\lambda) = 1, \qquad p_m = \frac{1}{2m!}, \qquad p'_m = \frac{1}{2m+1!} \qquad \text{et} \qquad p_m(x) = \frac{x^{2m}}{2m!}.$$

*Généralisations.* — Soit $\mu$ une mesure sur $R^k$ la méthode précédente permet aussi de calculer la loi limite de $\int \Delta_n^2 \, d\mu$, les $p_m$ et $q_m$ deviennent les mesures, dans l'espace $(R^k)^{2m}$ ou $(R^k)^{2m+1}$ muni de la mesure produit $F \times \mu \times F\ldots$, des ensembles réalisant chaînes ou cycles et le résultat

dépend uniquement des classes respectives auxquelles appartiennent F et $\mu$. $\mu$ pourra en particulier être une loi de probabilité singulière.

Soit E un espace de Riesz sur lequel on ait défini une loi de probabilité telle que, $\forall X \in E$, $\mathcal{A}(X) = \{ Y : X - Y > 0 \}$ soit mesurable et soit $F(X) = \text{Prob}(\mathcal{A}_X)$. Si $X_1, \ldots, X_n$ sont $n$ points aléatoires indépendants sur E, on étudie de même $\Delta_n(X) = \sqrt{n}\,[F_n(X) - F(X)]$ où $F_n(X)$ = proportion de points $X_i$ appartenant à $\mathcal{A}_X$; les théorèmes I, II, III, comme leurs démonstrations sont identiques, mais ouvrent semble-t-il l'étude des lois de probabilité sur de tels espaces.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

HYDRAULIQUE. — *Méthode de calcul numérique des phénomènes transitoires dans un canal ouvert.* Note (*) de Mme **Marie-Thérèse Guyot**, MM. **Jean Nougaro** et **Claude Thirriot**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans deux Notes précédentes, nous avons donné le principe et la vérification d'une méthode simplifiée de calcul numérique de la variation de niveau consécutive au passage d'une intumescence ([1]).

La présente Note indique le principe et la réalisation d'un programme de calcul d'une méthode plus rigoureuse.

Les conditions de fonctionnement en un point du canal d'abscisse $x$ à la date $t$, seront le débit et la section mouillée $\Sigma$ alors que la première méthode considérait le tirant d'eau H.

Rappelons les équations fondamentales régissant les phénomènes transitoires dans un canal cylindrique

$$\frac{\partial v}{\partial t}+v\frac{\partial v}{\partial x}+kv^2=g\left(i-\frac{\partial h}{\partial x}\right), \tag{1}$$

$$\frac{\partial v}{\partial x}+\frac{v}{\Sigma}\frac{\partial \Sigma}{\partial x}+\frac{1}{\Sigma}\frac{\partial \Sigma}{\partial t}=0. \tag{2}$$

Avec les fonctions inconnues $q$ et $\Sigma$, ces équations deviennent en posant $\partial h/\partial x=(1/\mathrm{B})\,(\partial\Sigma/\partial x)$,

$$\Sigma\frac{\partial q}{\partial t}+q\frac{\partial q}{\partial x}-q\frac{\partial \Sigma}{\partial t}-\frac{q^2}{\Sigma}\frac{\partial \Sigma}{\partial x}+kq^2=g\,\Sigma^2\left(i-\frac{\partial h}{\partial x}\right), \tag{1'}$$

$$\frac{\partial q}{\partial x}+\frac{\partial \Sigma}{\partial t}=0. \tag{2'}$$

Ces équations peuvent encore s'écrire en utilisant l'écriture matricielle

$$\begin{vmatrix} \Sigma & q & -q & g\frac{\Sigma^2}{\mathrm{B}}-\frac{q^2}{\Sigma} \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ dt & dx & 0 & 0 \\ 0 & 0 & dt & dx \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \frac{\partial q}{\partial t} \\ \frac{\partial q}{\partial x} \\ \frac{\partial \Sigma}{\partial t} \\ \frac{\partial \Sigma}{\partial x} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} gi\Sigma^2-kq^2 \\ 0 \\ dq \\ d\Sigma \end{vmatrix}.$$

Les lieux des discontinuités ou lignes caractéristiques sont définis par l'annulation du déterminant

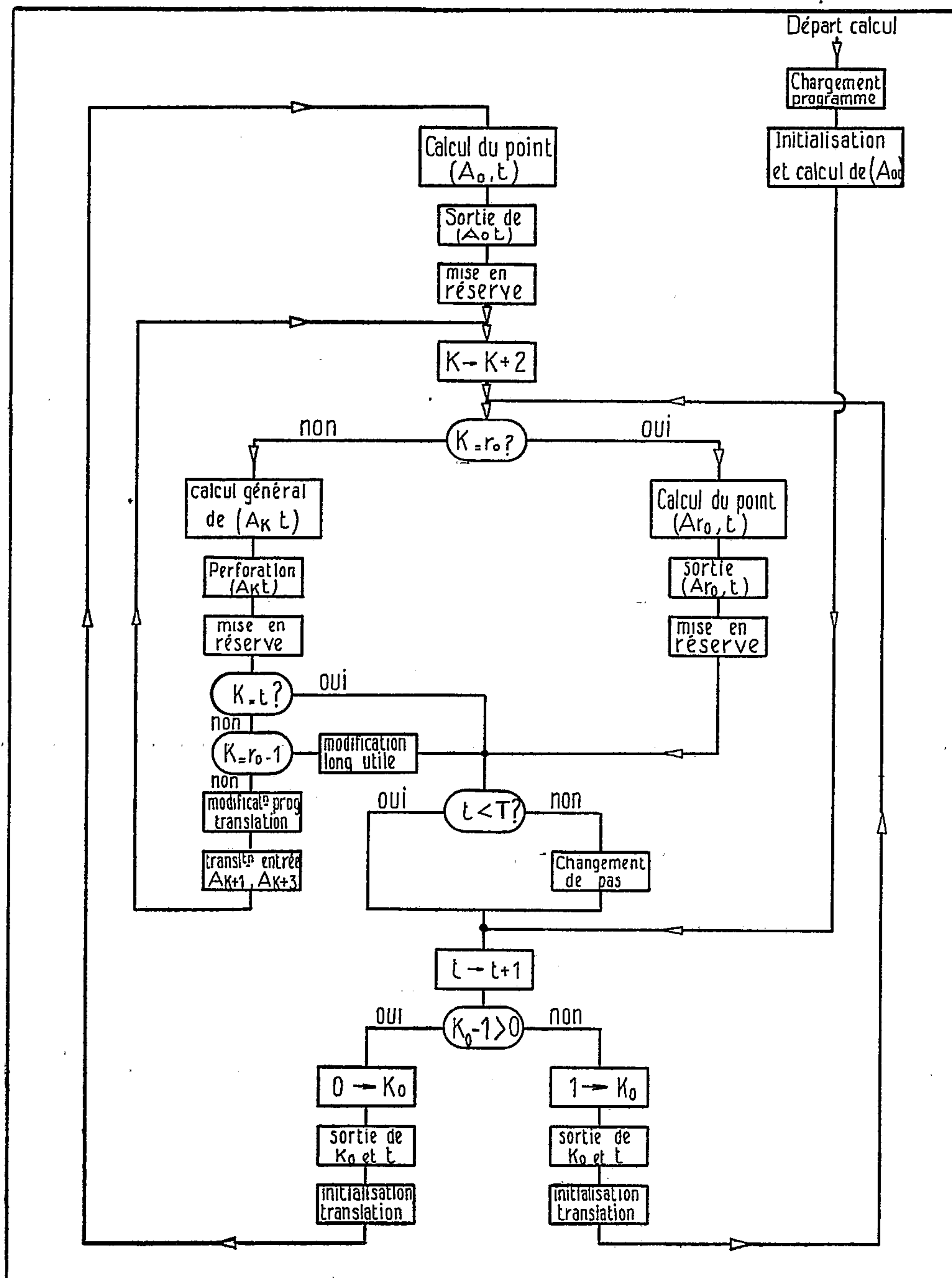
$$\begin{vmatrix} \Sigma & q & -q & g\frac{\Sigma^2}{\mathrm{B}}-\frac{q^2}{\Sigma} \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ dt & dx & 0 & 0 \\ 0 & 0 & dt & dx \end{vmatrix}.$$

Les solutions de l'équation ainsi obtenue sont

$$\frac{dx}{dt} = \frac{q}{\Sigma} \pm \sqrt{g\frac{\Sigma}{B}} = v \pm c, \tag{3}$$

$v + c$ correspond à une onde descendant le courant, $v - c$ correspond à une onde remontant le courant.

La loi de variation de $q$ et de $\Sigma$ sur les caractéristiques est obtenue en



annulant le déterminant

$$\begin{vmatrix} \Sigma & q & -q & gi\Sigma^2 - kq^2 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ dt & dx & 0 & dq \\ 0 & 0 & dt & d\Sigma \end{vmatrix}.$$

Nous obtenons

$$(4) \qquad \left(\frac{q}{\Sigma} \mp \sqrt{g\frac{\Sigma}{B}}\right) d\Sigma - dq + dt\left(gi\Sigma - \frac{kq^2}{\Sigma}\right) = 0.$$

Le signe — correspondant à une onde d'amont et le signe + à une onde d'aval.

Le calcul numérique consistera en la détermination des points de fonctionnement A $(x, t, q, \Sigma)$ : en utilisant les équations différentielles (3) et (4) traduites en différences finies.

*Processus de calcul.* — Nous utiliserons la relation symbolique déjà mentionnée ([1]) et toujours valable

$$(A_{k-1,\,l-1}) + (A_{k+1,\,l-1}) \rightarrow (A_{k,\,l}).$$

L'organigramme simplifié peut être représenté par le schéma de la figure.

A l'aide de ce programme, nous avons étudié différents cas de canaux cylindriques à section trapézoïdale ou circulaire.

Les résultats donnés sous forme de tableaux de nombres, sont portés dans le plan $(x, t)$. Une interpolation linéaire permet de tracer, soit les profils en long à des dates choisies, soit les courbes $h(t)$ dans une section déterminée.

La concordance entre les résultats expérimentaux et les essais numériques est très satisfaisante tant du point de vue de la propagation du front d'onde que de la surélévation du niveau.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

([1]) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2950; 249, 1959, p. 1858.

COURONNE SOLAIRE. — *Dissymétrie Est-Ouest des intensités de la couronne monochromatique.* Note (*) de M. **Michel Trellis**, présentée par M. André Danjon.

On a déjà remarqué que les mesures de l'intensité de la raie 5 303 Å de la couronne solaire faites au Pic du Midi depuis 1947 montraient une dissymétrie très nette entre le bord est et le bord ouest du Soleil.

Ce travail se propose d'examiner plus généralement l'éventuelle réalité d'une dissymétrie quelconque dans les intensités coronales entre les deux bords du Soleil.

Pour caractériser l'activité de la couronne, on a pris simplement chaque jour d'observation la valeur moyenne de l'intensité pour les latitudes inférieures ou égales à 60°, pour les deux bords séparément. Ces indices d'activité quotidiens ont été déterminés pour les différents observatoires coronaux chaque fois qu'une observation complète a pu être faite. Soient $i_E$ et $i_0$ les valeurs mensuelles moyennes des indices d'activité, et $I_E$ et $I_0$ les valeurs moyennes des $i_E$ et $i_0$ pour l'ensemble des années pour lesquelles on possède des observations. Les valeurs de $R = I_E/I_0$ pour différents Observatoires sont rassemblées dans le tableau suivant :

| Climax. | Kanzelhöhe. | Norikura. | Pic. | Sac.-Peak. | Wendelstein. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,99 | 1,00 | 0,89 | 1,12 | 0,99 | 0,99 |

Seules les valeurs du Pic du Midi et de Norikura diffèrent notablement de l'unité, et d'ailleurs en sens opposé. C'est donc vraisemblablement une cause instrumentale qui est en jeu ici, et si l'on fait la moyenne pour l'ensemble des stations considérées on peut admettre qu'à longue échelle il n'apparaît pas de dissymétrie systématique entre l'Est et l'Ouest du Soleil.

Mais la considération des moyennes mensuelles $i_E$ et $i_0$ met en évidence un autre phénomène. Afin d'éviter des lacunes trop importantes, on a réuni l'ensemble des observations recueillies par les diverses stations observant la couronne solaire. On sait que toutes n'expriment pas l'intensité des raies d'émission dans la même échelle. Il est donc nécessaire d'établir des relations permettant d'exprimer les intensités dans un même système. Comme l'unité importe peu, on a choisi arbitrairement l'échelle utilisée au Pic du Midi depuis 15 ans. La comparaison des $i_E$ et $i_0$ entre le Pic du Midi et les autres observatoires permet de déterminer un facteur par lequel il faut multiplier chaque année les valeurs obtenues par ces derniers pour qu'elles soient comparables à celles du Pic du Midi. Tous les indices d'activité mensuels ont été corrigés pour compenser la dissymétrie instrumentale et pour être exprimés dans le système d'unité du Pic du Midi. Ce sont ces valeurs qui sont utilisées par la suite.

Lorsque plusieurs observatoires ont observé à une même date, on a

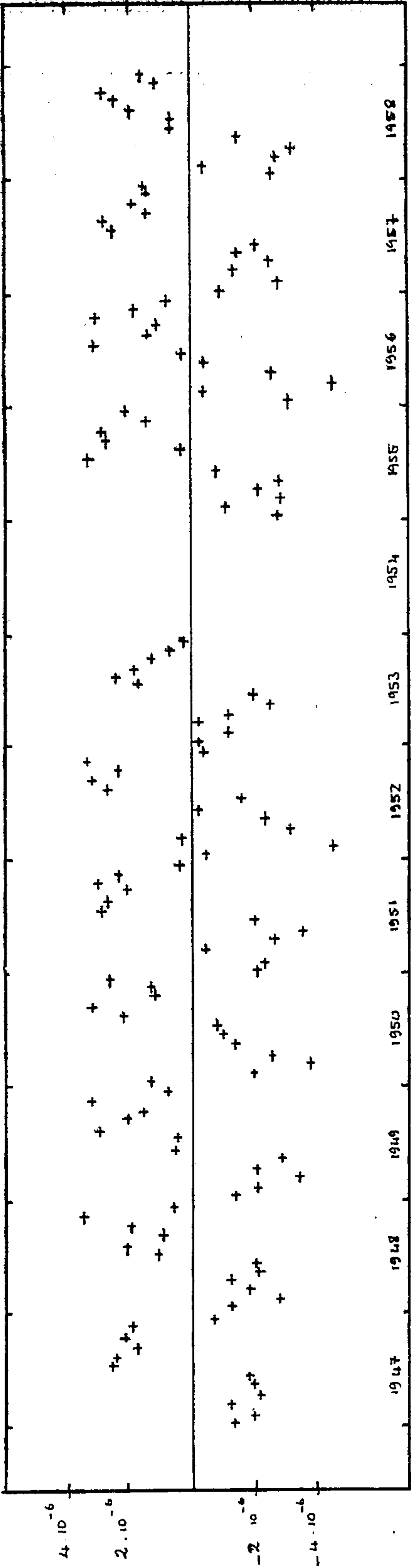


Fig. 1

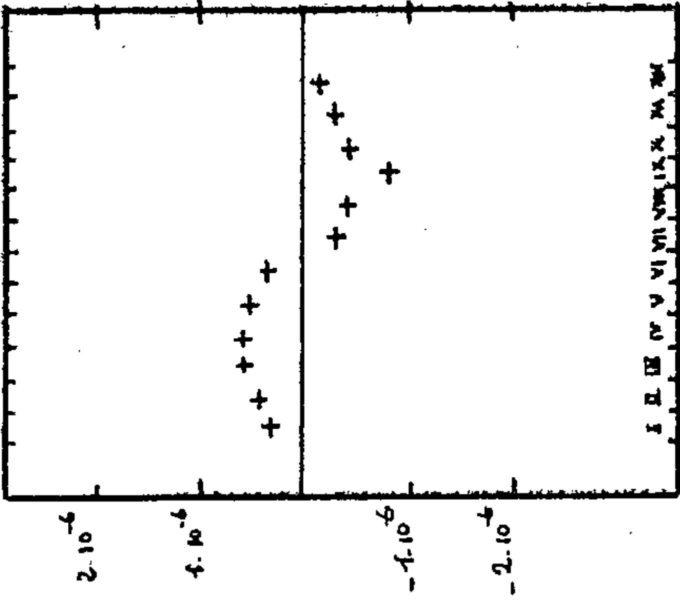


Fig 4

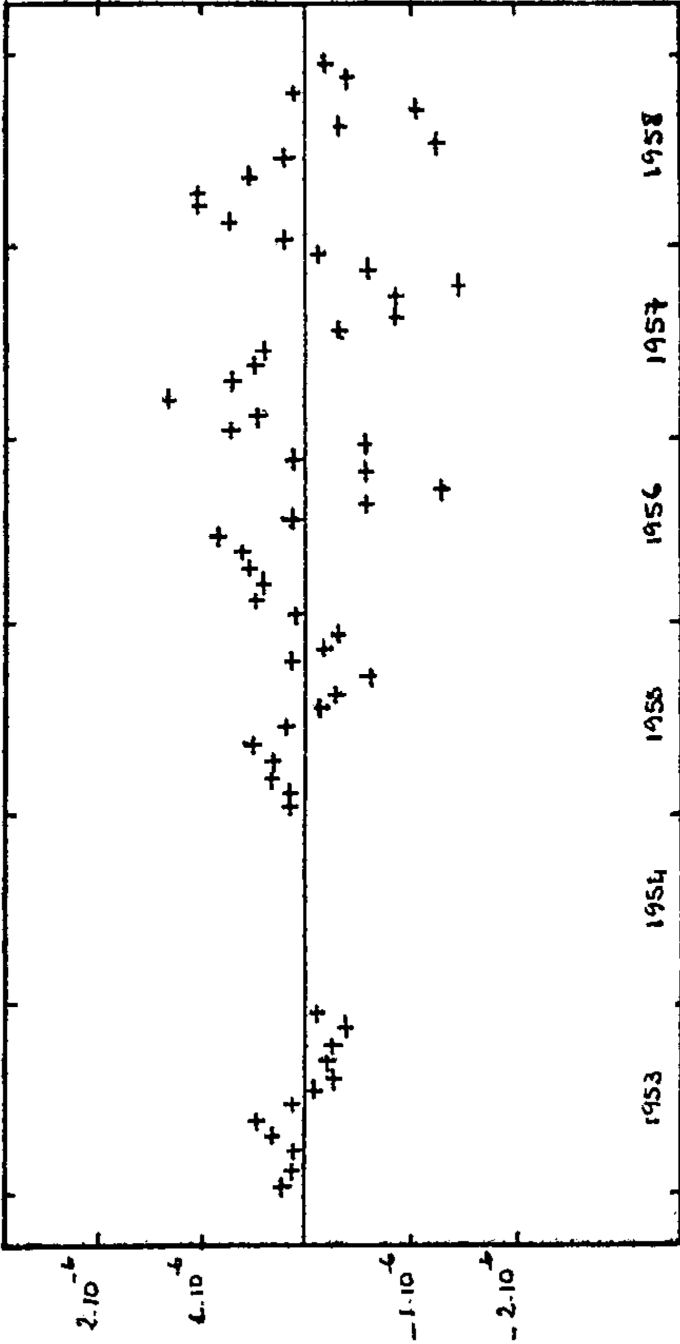


Fig 3

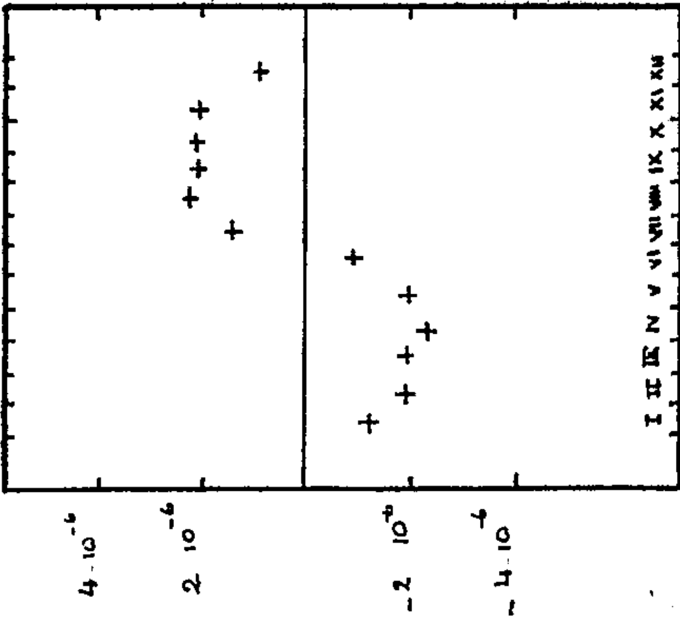


Fig 2

adopté comme indice d'activité quotidien la moyenne des indices d'activité quotidiens de chacun d'eux.

Posons $d = i_E - i_0$. Les valeurs de $d$ en fonction du temps sont reportées sur la figure 1. On voit apparaître une variation annuelle systématique de la dissymétrie Est-Ouest, qui ressort encore mieux de la superposition des onze années disponibles (*fig.* 2). Les courbes analogues déterminées à partir des observations homogènes de différents observatoires pris séparément sont comparables à la courbe générale, mais avec une dispersion plus importante des points.

Il n'a été question jusqu'à présent que de la raie 5 303 Å (Fe XIV). Il est intéressant de déterminer les variations de la raie 6 374 Å (Fe X). Le même travail a donc été fait avec les données disponibles concernant cette raie. Les valeurs de R caractérisant la dissymétrie instrumentale, sont comparables à celles obtenues pour la raie 5 303 Å.

| Climax. | Pic du Midi. | Sacramento-Peak. |
|---|---|---|
| 1,00 | 1,16 | 1,01 |

Les variations de $d$ en fonction du temps sont portées sur les figures 3 et 4. On trouve toujours une variation annuelle, mais cette fois-ci l'amplitude est variable au cours du cycle et elle est en opposition de phase avec celle de la raie verte.

Les résultats qui viennent d'être exposés sont assez réguliers pour inciter à faire un rapprochement entre leur périodicité d'un an et la situation de la Terre sur son orbite. Dans l'hypothèse où l'apport de matière *interstellaire* joue un rôle dans l'excitation de la couronne [1], on peut se demander si le mouvement du Soleil vers l'apex n'entraîne pas une dissymétrie dans la répartition de cette énergie extérieure, dissymétrie qui pourrait se répercuter sur l'intensité des raies d'émission. Si l'on considère la question sous cet aspect, on peut dire qu'on constate en moyenne un accroissement de l'intensité de la raie verte, et une diminution de celle de la raie rouge, dans la région du Soleil qui fait face à l'apex.

On souhaiterait pouvoir confirmer cette corrélation par un traitement distinct des quatre quadrants. Malheureusement, la distribution des régions actives entre les hémisphères Nord et Sud est souvent très inégale dans un sens ou dans l'autre pendant des périodes assez longues pour que la moyenne au cours d'un seul cycle perde toute signification. Mais cette dissymétrie Nord-Sud irrégulière et lentement variable n'affecte pas les comparaisons Est-Ouest faites à une échelle de temps plus courte.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) L. Biermann et P. Ten Bruggencate, *Veröff. Gottingen*, 1946, p. 83; H. Bondi, F. Hoyle et R. A. Lyttleton, *M. N.*, 107, 1956, p. 637.

ASTROPHYSIQUE. — *Un thermomètre cosmique à vitesse de gaz.* Note (*) de M. **Charles E. R. Bruce**, transmise par M. Frédérik J. M. Stratton.

La théorie « décharge électrique » de l'auteur, qui s'applique à de nombreux phénomènes cosmiques, établit un rapport entre la température du gaz et sa vitesse. Dans les décharges dans les atmosphères stellaires et galactiques la correspondance entre la théorie et l'observation a été vérifiée pour les températures comprises entre 5 000 °K et environ 400 000 000° K,

Dans une Note précédente ([1a]) l'auteur a souligné que sa théorie « décharge électrique » des éclatements dans les atmosphères des étoiles variables à longue période et des étoiles à spectre composite rendrait compte des accroissements de densité des gaz émissifs observés par Gauzit ([2]) et de l'intermittence des spectres nébuleuses sur laquelle M. Tcheng Mao-Lin et M<sup>lle</sup> Marie Bloch ([3]) ont attiré l'attention. Il a montré aussi dans cette Note que ces décharges électriques dans les atmosphères stellaires donneraient naissance à d'importants déplacements de gaz vers l'extérieur, qui peuvent expliquer les gradients de densité anormalement faibles observés dans ces atmosphères stellaires.

Depuis, il a montré ([1b,c]) que la théorie permet le calcul des vitesses des déplacements gazeux dans les atmosphères des étoiles du premier type avec une très grande précision et que ces vitesses théoriques correspondent avec précision aux valeurs observées. Dans la seconde des deux Notes citées ([1c]) il a été souligné que, bien que la température de « surface » de *AX Persei* ne soit que de 3 000 °K, le fait que les raies d'émission de son spectre sont quelquefois déplacées de longueurs correspondant à une vitesse de 110 km/s dans la ligne de visée ([4]) montrait que la température de ce gaz devait avoir atteint des valeurs de l'ordre de 500 000 °K dans les décharges. Cette déduction à partir de la théorie est confirmée par l'observation ([5]) que certaines des raies de son spectre proviennent de Fe VI et de Fe VII et aussi probablement de Fe X, états d'ionisation pour l'apparition desquels il faut des températures du même ordre que celles déduites des vitesses observées des gaz.

Le thermomètre à vitesse de gaz a ainsi été démontré valable pour des vitesses dont le rapport peut varier de 1 à 10, et des températures dont le rapport peut varier de 1 à 100. Il a été montré depuis que ces deux grandeurs ont des limites supérieures qui correspondent là encore aux limites théoriques d'environ 4 000 km/s et de 400 000 000 °K respectivement. Car l'augmentation de température du gaz résultant de sa compression par l'effet de contrainte magnétique, ne peut pas continuer indéfiniment. A une certaine température les processus thermonucléaires se produisent avec une fréquence suffisante pour conduire à une augmentation de pression jusqu'à une valeur suffisante pour équilibrer la force dirigée vers l'intérieur

de la contrainte. On présume que ce phénomène se produira à une température comprise entre $10^8$ et $10^9$ °K dans les conditions où les décharges cosmiques se produisent dans un mélange de gaz qui est principalement constitué de 80 % de $H_2$, dont deux parties de deutérium sur 10 000, et de 20 % d'hélium et moins de 1 % des autres éléments.

Les plus grandes vitesses qu'on peut atteindre se trouveront donc entre les vitesses du son dans l'hydrogène atomique ionisé à ces deux températures, c'est-à-dire 1750 et 5 500 km/s respectivement.

Dans l'exposé original de ces idées ([1d]), l'auteur a exprimé l'idée que ces décharges électriques cosmiques se produisent dans les atmosphères galactiques aussi bien que stellaires, la preuve de leur présence étant l'apparition de raies d'émission dans les spectres de certaines nébuleuses extra-galactiques. Seyfert ([6]) a examiné les spectres de ces taches d'émission et trouvé que la largeur des raies indique des vitesses de gaz variant de 1800 à 4 250 km/s, correspondant bien à la limite supérieure théorique indiquée ci-dessus. Réciproquement, la valeur communément observée de la limite supérieure de cette vitesse, c'est-à-dire environ 4 000 km/s, permet d'estimer la température à environ 400 millions de degrés.

L'auteur a suggéré ([1e]) que le même mécanisme expliquera le très court intervalle de temps après lequel les orages magnétiques suivent les éclatements à la surface du Soleil. Bien qu'aucune vitesse supérieure à environ 700 km/s n'y ait été observée, la vitesse moyenne indiquée par ces intervalles de temps est d'environ 2 000 km/s et l'on peut, en fait, observer des particules venant du Soleil et pénétrant dans les couches supérieures de l'atmosphère terrestre à 3 500 km/s ([7]).

La théorie « décharge électrique » de l'auteur concernant ces orages conduit au résultat surprenant que, lorsque ces décharges atteignent l'orbite terrestre, leur température a augmenté à partir des 1 ou 2 millions de degrés observés dans la couronne solaire jusqu'à des valeurs de l'ordre de 300 ou 400 millions de degrés. On doit s'attendre à un tel accroissement de température quand une décharge électrique se propage à travers un gaz de densité décroissante. Rappelons que dans les étoiles à spectre composite une augmentation similaire de la température des décharges à partir de 5 000 ou 10 000° jusqu'à environ 500 000 °K, ou 1 million de degrés peut être observée quand la décharge atteint les couches extérieures de l'atmosphère de ces étoiles, après des périodes de l'ordre de 100 à 200 jours. Dans ces étoiles, le gradient de densité est de beaucoup inférieur à celui qui existe dans l'atmosphère solaire et le gradient de température est réduit de façon correspondante.

Rappelons que, bien qu'il ait été postulé que des jets de particules extrêmement rapides émises par le Soleil seraient la cause de ce type d'orage magnétique depuis plus de 50 ans, il n'existe encore aucune autre explication pouvant en rendre compte ([8a]). Qui plus est, leur mode de progression à travers une couronne interne relativement dense est reconnu

comme étant une difficulté majeure ([8b]). Cependant, comme on l'a vu, elles peuvent non seulement se frayer un chemin à travers la couronne interne, mais leur vitesse est multipliée par un facteur de l'ordre de 5 pendant leur trajet du Soleil à la Terre, fait que seule la théorie « décharge électrique » a pu, jusqu'ici, expliquer.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

([1]) C. E. R. BRUCE : *a. Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2101 ; *b. Observatory*, 77, 1957, p. 107; *c. loc. cit.*, 77, 1957, p. 153; *d. A New Approach in Astrophysics and Cosmogony*, London, 1944; *e. J. Franklin Inst.* (sous presse).

([2]) J. GAUZIT, *Comptes rendus* : *a.* 241, 1955, p. 741 ; *b.* 241, 1955, p. 793.

([3]) TCHENG MAO-LIN et Mlle M. BLOCH : *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 164.

([4]) P. W. MERRILL, *Ap. J.*, 99, 1944, p. 481 (*M. W. C.*, n° 688).

([5]) P. SWINGS et O. STRUVE, *Ap. J.*, 91, 1940, p. 546.

([6]) C. K. SEYFERT, *Ap. J.*, 97, 1943, p. 28.

([7]) A. B. MEINEL, *Ap. J.*, 113, 1951, p. 50.

([8]) V. C. A. FERRARO, *Symposium No.* 6 *of the International Astronomical Union*, Cambridge University Press, 1958, (*a*) p. 297, (*b*) p. 13.

RELATIVITÉ. — *Tenseur de super-énergie et composantes irréductibles du tenseur de Riemann.* Note (*) de M. **Robert Debever**, transmise par M. Frans Van den Dungen.

Nous exprimons le tenseur de super-énergie en fonction des composantes irréductibles du tenseur de Riemann. Nous donnons une application au cas où il existe un champ électromagnétique.

1. Si l'espace-temps de métrique hyperbolique normale $g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$ ($\alpha, \beta, \ldots = 0, 1, 2, 3$) n'est soumis à aucune condition, le tenseur de Riemann peut se mettre sous la forme

$$R_{\alpha\beta\lambda\mu} = C_{\alpha\beta\lambda\mu} + E_{\alpha\beta\lambda\mu} + G_{\alpha\beta\lambda\mu}, \tag{1}$$

où C, E et G sont des composantes irréductibles du tenseur de Riemann [1]. $C_{\alpha\beta\lambda\mu}$ est le tenseur de courbure conforme de H. Weyl. $E_{\alpha\beta\lambda\mu}$ est un tenseur qui a été introduit par Einstein. Si $R_{\beta\mu} = R_{\alpha\beta}{}^{\beta}{}_{\mu}$, $R = R_\alpha{}^\alpha$ et si

$$S_{\alpha\beta} = R_{\alpha\beta} - \frac{1}{4} g_{\alpha\beta} R, \tag{2}$$

on a

$$E_{\alpha\beta\lambda\mu} = -\frac{1}{2}(g_{\alpha\lambda} S_{\beta\mu} + g_{\beta\mu} S_{\alpha\lambda} - g_{\alpha\mu} S_{\beta\lambda} - g_{\beta\lambda} S_{\alpha\mu}). \tag{3}$$

Enfin

$$G_{\alpha\beta\lambda\mu} = -\frac{R}{12}(g_{\alpha\lambda} g_{\beta\mu} - g_{\alpha\mu} g_{\beta\lambda}). \tag{4}$$

Si

$$\left\{\begin{array}{ll} (R\star)_{\alpha\beta\lambda\mu} = \frac{1}{2} R_{\alpha\beta}{}^{\rho\sigma} \eta_{\rho\sigma\lambda\mu}, & (\star R)_{\alpha\beta\lambda\mu} = \frac{1}{2} \eta_{\alpha\beta\rho\sigma} R^{\rho\sigma}{}_{\lambda\mu}, \\ (\star R\star)_{\alpha\beta\lambda\mu} = \frac{1}{4} \eta_{\alpha\beta\rho\sigma} R^{\rho\sigma\gamma\delta} \eta_{\gamma\delta\lambda\mu}, & \end{array}\right. \tag{5}$$

où $\eta_{\alpha\beta\lambda\mu}$ est le tenseur élément de volume.

On a pour les tenseurs à quatre indices C, E, G et moyennant les notations introduites en (5),

$$\left\{\begin{array}{llll} \star C \star = -C, & C\star = \star C = \tilde{C}; & E\star = -\star E = \tilde{E}, & \star E \star = E; \\ \star G \star = -G, & G\star = \star G = \frac{R}{12}\eta. & & \end{array}\right. \tag{6}$$

Soit ensuite $T_{\alpha\beta\lambda\mu}$ le tenseur de L. Bel [2] :

$$\begin{aligned} T_{\alpha\beta\lambda\mu} = {} & R_{\alpha\rho\lambda\sigma} R_\beta{}^\rho{}_\mu{}^\sigma + R_{\alpha\rho\mu\sigma} R_\beta{}^\rho{}_\lambda{}^\sigma + (\star R \star)_{\alpha\rho\lambda\sigma} (\star R \star)_\beta{}^\rho{}_\mu{}^\sigma \\ & + (\star R \star)_{\alpha\rho\mu\sigma} (\star R \star)_\beta{}^\rho{}_\lambda{}^\sigma - \frac{1}{4}(R_{\gamma\delta\rho\sigma} R^{\gamma\delta\rho\sigma}) g_{\alpha\beta} g_{\lambda\mu}, \end{aligned} \tag{7}$$

et

$$V_{\alpha\beta\lambda\mu} = \frac{1}{3}(T_{\alpha\beta\lambda\mu} + T_{\alpha\lambda\beta\mu} + T_{\beta\lambda\alpha\mu}), \tag{8}$$

le tenseur de super-énergie.

Le calcul montre, grâce aux définitions ci-dessus et en outre grâce aux relations (5), qu'on a

$$V_{\alpha\beta\lambda\mu} = V(C)_{\alpha\beta\lambda\mu} + V(E)_{\alpha\beta\lambda\mu} + V(G)_{\alpha\beta\lambda\mu}, \tag{9}$$

où chaque terme du second membre se calcule à partir des formules (7) et (8) en remplaçant respectivement R par C, E, G ([3]).

On peut appliquer au tenseur $V(C)_{\alpha\beta\lambda\mu}$ les considérations algébriques de C. R. 1 et C. R. 2. Il existe en effet quatre vecteurs isotropes réels $l_\alpha^{(i)}$ $(i = 1, 2, 3, 4)$ associés au tenseur $C_{\alpha\beta\lambda\mu}$, ils sont tels que

$$C_{\alpha\beta\lambda\mu} l^\beta_{(i)} l^\mu_{(i)} n^\lambda = k l^{(i)}_\alpha, \qquad \overset{*}{C}_{\alpha\beta\lambda\mu} l^\beta_{(i)} l^\mu_{(i)} n^\lambda = \overset{*}{k}\, l^{(i)}_\alpha \tag{10}$$

quel que soit le vecteur isotrope $n^\lambda$ tel que $n^\lambda l^{(i)}_\lambda = 0$.

On a ensuite

$$V(E)_{\alpha\beta\lambda\mu} = \frac{2}{3}(S_{\alpha\beta} S_{\lambda\mu} + S_{\alpha\lambda} S_{\beta\mu} + S_{\beta\lambda} S_{\alpha\mu}) - \frac{1}{3}(g_{\alpha\beta} W_{\lambda\mu} + g_{\lambda\mu} W_{\alpha\beta} + g_{\alpha\lambda} W_{\beta\mu} + g_{\beta\mu} W_{\alpha\lambda} + g_{\beta\lambda} W_{\alpha\mu} + g_{\alpha\mu} W_{\beta\lambda}, \tag{11}$$

où

$$W_{\lambda\mu} = S_\lambda{}^\sigma S_{\mu\sigma} - \frac{1}{4} g_{\lambda\mu} (S_{\rho\sigma} S^{\rho\sigma}). \tag{12}$$

On observera que $W_{\lambda\mu} = 0$ dans le cas où $R_{\alpha\beta}$ représente le tenseur impulsion-énergie d'un champ électromagnétique.

Enfin

$$V(G)_{\alpha\beta\lambda\mu} = \frac{1}{72} R^2 (g_{\alpha\beta} g_{\lambda\mu} + g_{\alpha\lambda} g_{\beta\mu} + g_{\alpha\mu} g_{\beta\lambda}). \tag{13}$$

2. Si l'on se place dans le cas où il existe un champ électromagnétique, on sait que $R_{\alpha\beta}$ est à identifier, à un facteur constant près, au tenseur d'impulsion-énergie $T_{\alpha\beta}$ du champ électromagnétique.

Dans ce cas $G_{\alpha\beta\lambda\mu} = 0$. Si le champ électromagnétique est singulier, il détermine un champ de vecteurs isotropes $l_\alpha$ et il est naturel de considérer alors que $C_{\alpha\beta\lambda\mu}$ est du type $II_b$ de Petrov, $l_\alpha$ étant le vecteur isotrope quadruple de $C_{\alpha\beta\lambda\mu}$. $C_{\alpha\beta\lambda\mu}$ a alors la forme donnée en C. R. 2, formule (11) et $R_{\alpha\beta} = \tau l_\alpha l_\beta$. Le tenseur $R_{\alpha\beta\lambda\mu}$ est alors celui d'une double 2-forme singulière au sens de Lichnerowicz ([4]).

Dans le cas d'un champ électromagnétique non singulier, il existe deux champs de vecteurs isotropes, soit $m_\alpha$ et $n_\alpha$. $C_{\alpha\beta\lambda\mu}$ peut être associé à ce couple de champs de vecteurs isotropes s'il est du type $I_b$ ou III de Petrov. Le cas $I_b$ a l'avantage de faire jouer le même rôle aux deux vecteurs $m_\alpha$ et $n_\alpha$ qui seront des vecteurs doubles pour $C_{\alpha\beta\lambda\mu}$.

On a alors en C. R. 2, formule (18), l'expression de $C_{\alpha\beta\lambda\mu}$

$$R_{\alpha\beta} = k\left(g_{\alpha\beta} - 2\,\frac{m_\alpha n_\beta + m_\beta n_\alpha}{m_\sigma n^\sigma}\right), \tag{14}$$

où $k$ est un scalaire. On peut encore grâce à (1) mettre $R_{\alpha\beta\lambda\mu}$ sous la forme

(15) $$R_{\alpha\beta\lambda\mu} = a_{ij} c^{(i)}_{\alpha\beta} c^{(j)}_{\lambda\mu} + A(g_{\alpha\lambda} g_{\beta\mu} - g_{\alpha\mu} g_{\beta\lambda}) + B \eta_{\alpha\beta\lambda\mu},$$

où

(16) $$a_{ij} = a_{ij} \quad \text{et} \quad i, j = 1, 2; \quad A = \frac{1}{6}(a_{11} - a_{22}), \quad B = \frac{1}{3} a_{12}, \quad k = -\frac{1}{2}(a_{11} + a_{22})$$

et

$$c^{(1)}_{\alpha\beta} = \frac{m_\alpha n_\beta - m_\beta n_\alpha}{m_\sigma n^\sigma}, \qquad c^{(2)}_{\alpha\beta} = \star c^{(1)}_{\alpha\beta}.$$

Le tenseur de super-énergie prend alors la forme

(17) $$V_{\alpha\beta\lambda\mu} = C(R_{\alpha\beta} R_{\lambda\mu} + R_{\alpha\lambda} R_{\beta\mu} + R_{\alpha\mu} R_{\beta\lambda}) - D(g_{\alpha\beta} g_{\lambda\mu} + g_{\alpha\lambda} g_{\beta\mu} + g_{\alpha\mu} g_{\beta\lambda});$$

où

(18) $$C = \frac{1}{3k^2}\left(\sum_i \sum (a_{ij})^2\right), \qquad D = \frac{1}{18}\left(\sum_i \sum_j (a_{ij})^2 - 2 \,\text{dét}\, a_{ij}\right).$$

On remarquera qu'il y a lieu de tenir compte des identités de Bianchi et des équations de Maxwell-Rainich du champ électromagnétique.

Un exemple d'un espace du type indiqué est fourni par la solution de Nordstrom.

Le tenseur de Riemann donné en (15) est entièrement caractérisé par les conditions

(19) $$\begin{cases} R = 0, \quad R_{\alpha\beta\lambda\mu} u^\beta u^\mu = k_1 u_\alpha u_\lambda, \quad (\star R \star)_{\alpha\beta\lambda\mu} u^\beta u^\mu = k_2 u_\alpha u_\lambda, \\ (R\star)_{\alpha\beta\lambda\mu} u^\beta u^\mu = (\star R)_{\alpha\beta\lambda\mu} u^\beta u^\mu = k_3 u_\alpha u_\lambda, \end{cases}$$

où $u^\alpha$ est à remplacer successivement par $m^\alpha$ et $n^\alpha$.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) R. DEBEVER, *Bull. Acad. Roy. de Belgique*, Cl. des Sc., 42, 1956, p. 313 et 608.

(2) L. BEL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1297.

(3) R. DEBEVER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1324 et 1744. Nous désignerons dans le texte, ces Notes par C. R. 1 et C. R. 2. I. Robinson a indiqué que le tenseur $T(C)_{\alpha\beta\lambda\mu}$ était complètement symétrique, L. Bel m'a communiqué une démonstration de cette propriété, on a donc $T(C)_{\alpha\beta\lambda\mu} = V(C)_{\alpha\beta\lambda\mu}$. Il n'en est plus ainsi pour V(E) et V(G).

(4) A. LICHNEROWICZ, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2728.

(5) On observera qu'il y a lieu d'échanger les signes de $\alpha$ et de $\beta$ dans C. R. 2, formules (18) et (21).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'interprétation de la Mécanique quantique. Cas de vitesse relativiste d'un corpuscule sans spin.* Note (*) de M. **Assène Datzeff**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons montré dans cinq Notes précédentes ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), ([5]) qu'en cherchant la description probabiliste du mouvement quantique d'un microcorpuscule $\mu$ on arrive à une équation de probabilité (équation non relativiste de Schrödinger). En utilisant les idées développées dans les publications mentionnées, nous allons montrer qu'on peut trouver la description probabiliste du mouvement de $\mu$ aussi pour des vitesses $v$ de $\mu$ comparables à $c$ (cas relativiste).

Soit $\mu$ un corpuscule sans spin de charge $e$ et d'impulsion $\vec{p}$, dans un champ de potentiel $U_0 = U + e\varphi$ ($\varphi$, potentiel scalaire) et d'énergie totale E. (Nous admettons au début que le vecteur-potentiel $\vec{A} = 0$.) Ces grandeurs sont liées par les relations

$$(1)\qquad (E - U_0)^2 - c^2p^2 - c^4m_0^2 = 0, \qquad \vec{p} = m\vec{v}, \qquad m = \frac{m_0}{\alpha}, \qquad \alpha = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}.$$

Nous avons défini dans ([2]) la probabilité de présence $w\,dx$ de $\mu$ dans l'intervalle $dx$ (en considérant pour simplicité le mouvement sur OX) par le séjour relatif de $\mu$ dans $dx$ durant le temps $T\left(w = \sum \Delta t_i/T\right)$. Nous emploierons ici la même définition. Mais puisque $v \sim c$ on doit se servir des expressions correspondantes invariantes par rapport à chaque système d'inertie, à savoir $\alpha_i \Delta t_i$ au lieu de $\Delta t_i$ (pour $v \ll c$, $\alpha_i \sim 1$). On aura donc

$$(2)\qquad w(x)\,dx = \lim_{T \to \infty} \frac{\sum \alpha_i\,dt_i}{T} = \lim \frac{1}{T} \sum \frac{\alpha_i\,dx}{v_i} = \lim \frac{m_0}{T} \sum \frac{dx}{p_i}.$$

Ici nous ferons la remarque suivante préalable. D'après l'idée employée en ([1]) à ([5]) dans le subvac il y a des fluctuations, donc il peut apparaître des forces électromagnétiques chaotiques $\vec{E}$, $\vec{H}$ et des charges électriques. Pour le cas relativiste considéré ici ces fluctuations peuvent être notables. Pour cette raison la distribution de la densité moyenne de la charge de $\mu$ [qu'on peut indiquer par $R(x, y, z)$], dépendra non seulement de sa charge donnée, mais aussi d'autres grandeurs caractérisant le problème (par exemple $\varphi$). On pourrait donc attendre que la fonction R qui dépend sûrement de $w$, pourrait changer de signe, mais étant naturellement soumise à la loi de conservation de la charge.

On doit chercher pour la fonction $f\,(|f|^2 = w)$, comme en ([2]), une équation du type de Sturm-Liouville, mais plus générale que celle en ([2]) à

cause de la relation quadratique (1) pour E, c'est-à-dire de la forme

$$\frac{d^2f}{dx^2}+a_1(x,\,E)\frac{df}{dx}+\frac{a_2(x,\,E)}{\hbar^2}f=0. \tag{3}$$

Puisque cette équation pour $v \ll c$ doit donner l'équation de probabilité pour ce cas (équation d'amplitude de Schrödinger), on a écrit $\hbar^2$ comme dénominateur de $a_2$. Les coefficients $a_1$, $a_2$ sont des fonctions inconnues du paramètre E et de $x$ pour les potentiels caractérisant le problème.

Dans le cas de mouvement uniforme de $\mu$($U = U^0 =$ Cte) l'équation (3) doit admettre une solution de la forme $f = \exp i\delta$ avec $\delta$ réel, puisqu'alors $\varpi =$ Cte. On doit donc avoir $a_1(U^0, E) = 0$ pour chaque $U^0$, c'est-à-dire $a_1 \equiv 0$.

Si $\hbar \to 0$ on doit retomber, en sortant de (3), au mouvement classique de $\mu$, c'est-à-dire de trouver la probabilité « classique » correspondant à (2), $\varpi_{cl} = m_0/Tp = C_1/p$ ($C_1$, constante). Pour y arriver cherchons, comme en ([2]), une solution de (3) de la forme $f(x) = \exp(iS/\hbar)$, $S = \sum_n (i\hbar)^n S_n$.

En se limitant aux termes $S_0$, $S_1$ dans le développement de S on trouve pour l'approximation relativiste non quantique de la solution

$$f(x)=\frac{1}{\sqrt[4]{a_2}}\exp\frac{i}{\hbar}\int^{x}\sqrt{a_2}\,dx. \tag{4}$$

Puisqu'on doit avoir $|f|^2 = \varpi$, on trouve $1/\sqrt{a_2} = C_1/p$ et en utilisant (1)

$$a_2=\frac{p^2}{C_1^2}=\frac{(E-U_0)^2-m_0^2c^4}{c^2C_1^2}. \tag{5}$$

En remplaçant cette valeur dans l'équation (3), cette dernière doit se confondre avec l'équation non relativiste. Puisque dans ce cas $v \ll c$ on peut écrire $E = E' + m_0c^2 (E' = T + U_0)$, et l'on trouve dans ce degré d'approximation

$$a_2=\frac{1}{c^2C_1^2}\left[m_0^2c^4\left(1+\frac{E'-U_0}{m_0c^2}\right)^2-m_0^2c^4\right]\cong\frac{2m_0(E'-U_0)}{C_1^2}. \tag{6}$$

Donc, $C_1^2 = 1$, et l'on aura de (3) l'équation de probabilité

$$\frac{d^2f}{dx^2}+\frac{1}{c^2\hbar^2}[(E-U_0)^2-m_0^2c^4]f=0 \tag{7}$$

qui est équivalente à l'équation d'amplitude de Klein-Gordon.

Pour trouver la description du mouvement en fonction du temps, admettons comme dans ([2]) que si $U_0$ ne dépend pas du temps on doit remplacer $f(x)$ par la fonction $\psi(x, t)$ qui dépend de $t$ périodiquement de

fréquence déterminée par la loi de Planck $E = h\nu$, à savoir

$$\psi(x, t) = f(x) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right).$$

On trouve tout de suite que $\psi$ doit satisfaire à l'équation

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{1}{c^2\hbar^2}\left[\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - U_0\right)^2 - m_0^2c^4\right]f = 0 \tag{8}$$

identique à l'équation de Klein-Gordon pour $\vec{A} = 0$. On admet sa validité et dans le cas où $U_0$ dépend de $t$. Comme en ([2]), on peut la généraliser pour le cas de deux ou de trois dimensions, et aussi si $\vec{A} = 0$, et l'on trouve alors

$$\left(\nabla - \frac{ie\vec{A}}{c\hbar}\right)^2\psi + \frac{1}{c^2}\left(i\frac{\partial}{\partial t} - \frac{U_0}{\hbar}\right)^2\psi - \frac{m_0^2c^2}{\hbar^2}\psi = 0. \tag{9}$$

Il est bien connu ([6]) qu'on trouve comme conséquence de l'équation (9) l'équation de continuité $\partial\rho/\partial t + \operatorname{div}\rho\vec{v} = 0$, où $\rho$ est donnée par une expression compliquée ($\rho \neq |\psi|^2$) d'où il ne suit pas nécessairement que $\rho \geqq 0$. On connaît la difficulté liée à l'interprétation de $\rho$ comme densité de la probabilité de présence de $\mu$ ([6]), ([7]). Sans discuter ici cette question dans sa généralité nous pouvons remarquer qu'au moins pour le cas où l'énergie est constante et le potentiel $\varphi$ pas trop grand, on a $\rho \geqq 0$. D'un autre côté, comme cela a été remarqué au début, un résultat de cette nature ($\rho \lesseqgtr 0$) peut être prévu en se basant sur nos hypothèses de départ, et qu'on peut considérer l'expression de $\rho$ comme identique à la fonction R mentionnée plus haut.

(*) Séance du 9 décembre 1959.
(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1502.
(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1670.
(3) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1812.
(4) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1565.
(5) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2725.
(6) L. DE BROGLIE, *L'électron magnétique*, 1937.
(7) SCHWEBER, BETHE et HOFFMANN, *Mesons and Fields*, I, 1955.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur l'interprétation statistique de la notion d'équilibre thermodynamique.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

1. On se propose ici de démontrer la propriété suivante, qui est à la base de l'interprétation statistique de la théorie macroscopique des milieux continus. *Une particule fluide, d'un gaz dilué, étant caractérisée d'une part par sa forme, c'est-à-dire par le domaine $\mathcal{D}$ qu'elle occupe dans l'espace, d'autre part par un système de variables macroscopiques x* (énergies des divers degrés de liberté, masses des diverses espèces chimiques, etc.); *il est possible de définir une application $x \to \xi(x, \mathcal{D})$ de l'espace des variables x sur un espace de variables contragrédientes ξ, ainsi qu'une fonction $\mathfrak{X}(x, \mathcal{D})$, telles $d\mathfrak{X} = \xi(x, \mathcal{D}).dx$. Dans ces conditions, si deux particules fluides macroscopiques quelconques $(\hat{x}_1, \mathcal{D}_1)$ et $(\hat{x}_2, \mathcal{D}_2)$ sont réunies pour former une particule $(\hat{x} = \hat{x}_1 + \hat{x}_2, \mathcal{D} = \mathcal{D}_1 \cup D_2)$ ; alors, la nouvelle particule étant considérée comme isolée, les valeurs moyennes de x pour les composantes $\mathcal{D}_1$ et $\mathcal{D}_2$, notées $\overline{x}_1$ et $\overline{x}_2$, vérifient trivialement : $\overline{x}_1 + \overline{x}_2 = \hat{x}_1 + \hat{x}_2$, et en outre, sous la condition*

$$\xi(\hat{x}_1, \mathcal{D}_1) = \xi(\hat{x}_2, \mathcal{D}_2), \tag{1}$$

*dite condition d'équilibre, on a*

$$\overline{x}_1 = \hat{x}_2, \qquad \overline{x}_2 = \hat{x}_2. \tag{2}$$

2. Lorsque l'une des composantes $\mathcal{D}_1$, $\mathcal{D}_2$ est très petite par rapport à l'autre, la propriété précédente est bien connue; elle conduit, par la méthode du thermostat, à la fonction de répartion canonique, dont la fonction de répartition de Maxwell de la théorie cinétique des gaz est un cas particulier.

Les variables ξ ont une interprétation thermodynamique : température, potentiels chimiques; la fonction $\mathfrak{X}(\hat{x}, \mathcal{D})$ est proportionnelle à l'entropie. En fait, la restriction relative aux dimensions ne joue aucun rôle, et la démonstration qui suit se propose, précisément, de lever la restriction en question.

3. La méthode suivie est celle de Khintchine [1] : $\Omega_k(\hat{x}_k, \mathcal{D}_k)$ étant la fonction de structure de la particule $(\hat{x}_k, \mathcal{D}_k)$, on part de la relation

$$\Omega(\hat{x}_1 + \hat{x}_2, \mathcal{D}_1 \cup \mathcal{D}_2)\, \overline{x}_1 = \int x_1 \Omega_1(x_1, \mathcal{D}_1)\, \Omega_2(\hat{x}_1 + \hat{x}_2 - x_1, \mathcal{D}_2)\, dx_1, \tag{2}$$

laquelle montre qu'il suffit d'établir que (1) entraîne la nullité de l'intégrale

$$I_{12} = \int y\, \Omega_1(\hat{x}_1 + y, \mathcal{D}_1)\, \Omega_2(\hat{x}_2 - y, \mathcal{D}_2)\, dy. \tag{3}$$

En effet, $I_{12} = 0$ entraîne $\overline{x}_1 - \hat{x}_1 = 0$, et d'autre part, d'après la

relation de convolution

$$(4)\qquad \Omega(\hat{x}_1+\hat{x}_2,\ \mathcal{O}_1\cup\mathcal{O}_2)=\int\Omega_1(x_1,\ \mathcal{O}_1)\,\Omega_2(\hat{x}_1+\hat{x}_2-x_1,\ \mathcal{O}_2)\,dx_1,$$

la condition $\bar{x}_1+\bar{x}_2=\hat{x}_1+\hat{x}_2$ est trivialement satisfaite.

4. Pour évaluer l'intégrale $I_{12}$ on écrit $\Omega_k(x_k,\ \mathcal{O}_k)=\mathcal{L}^{-1}[Z_k(\zeta_k,\ \mathcal{O}_k)]$ où

$$(5)\qquad Z(\xi+i\eta,\ \mathcal{O})=\mathcal{L}(\Omega)=\int e^{-(\xi+i\eta).x}\,\Omega(x,\ \mathcal{O})\,dx$$

est la transformée de Laplace de la fonction de structure. On choisit :

$$\xi_1=\xi+\varepsilon\alpha,\qquad \xi_2=\xi-\varepsilon\alpha,\qquad |\alpha|=1,\qquad \varepsilon\geqq 0,$$

$\xi$, $\alpha$ et $\varepsilon$ étant arbitraires, au moins pour l'instant, sous réserve que $\xi_1$ et $\xi_2$ appartiennent aux bases respectives des tubes d'analyticité de $Z_1$ et $Z_2$. En introduisant $\Phi_k=Z_k\exp(\zeta_k,\ \hat{x})$ à la place de $Z_k$, l'expression (3) se met sous la forme

$$(6)\qquad I_{12}=\frac{1}{(2\pi)^{2n}}\int y\,dy\iint\Phi_1(\xi+\varepsilon\alpha+i\eta_1)\,\Phi_2(\xi-\varepsilon\alpha+i\eta_2)\,e^{2\varepsilon\alpha.y+i(\eta_1-\eta_2).y}\,d\eta_1\,d\eta_2.$$

5. Soit maintenant $y=az$, $|a|=1$, $z\in[0,\ \infty]$; pourvu que $\alpha.a<0$, il est possible d'intervertir l'ordre des intégrations dans (6). Prenons donc $\alpha=-a$, intervertissons l'ordre des intégrations, et effectuons l'intégration en $z$, il vient

$$(7)\qquad I_{12}=\frac{1}{u_5(2\varepsilon)}\iint d\eta_1\,d\eta_2\int_{|a|=1}\frac{\Phi_1(\xi-\varepsilon a+i\eta_1)\,\Phi_2(\xi+\varepsilon a+i\eta_2)}{[-2\varepsilon+ia.(\eta_1-\eta_2)]^2}\,da.$$

6. Le second membre de (7) est indépendant de $\varepsilon$, il suffit donc d'évaluer sa limite lorsque $\varepsilon\to 0$. Ainsi, $A(n)$ désignant une constante qui dépend seulement de la dimension $n$ de l'espace des $x$, il vient

$$(8)\qquad I_{12}=\frac{A(n)}{(2\pi)^{2n}}\iint\Phi_1(\xi+i\eta_1)\,\Phi_2(\xi+i\eta_2)\,\frac{\eta_1-\eta_2}{|\eta_1-\eta_2|^4}\,d\eta_1\,d\eta_2.$$

Pour éviter toute difficulté tenant à la divergence de (8) on suppose $n\geqq 3$.

7. Pour achever il suffit de faire usage du fait que $(\hat{x}_1,\ \mathcal{O}_1)$ et $(\hat{x}_2,\ \mathcal{O}_2)$ sont des particules fluides macroscopiques. Ainsi, $\mathcal{N}$ désignant le nombre d'Avogadro, et $\tau$ un volume qui est de l'ordre du volume spécifique moyen du gaz; si $V_k$ est le volume de $\mathcal{O}_k$, d'après le fait que $Z_k=\mathcal{L}(\Omega_k)$, et d'après la relation de convolution (4), en décomposant $\mathcal{O}_k$ en $\mathcal{N}V_k/\tau$ domaines — dont chacun contient un nombre de molécules de l'ordre de l'unité — on a

$$Z_k(\zeta_k,\ \mathcal{O}_k)=[z_k(\zeta_k)]^{\frac{\mathcal{N}V_k}{\tau}}.$$

Il en résulte que, en posant

$$\hat{x}_k=\frac{\mathcal{N}V_k}{\tau}\tilde{x}_k\qquad\text{et}\qquad\psi_k(\zeta_k,\ \tilde{x}_k)=[z_k(\zeta_k)\exp(\zeta_k,\ \tilde{x}_k)]^{\frac{V_k}{\tau}},$$

l'expression (8) se récrit sous la forme

$$(9)\qquad I_{12}=\frac{A(n)}{(2\pi)^n}\iint[\psi_1(\xi+i\eta_1,\tilde{x}_1)\,\psi_2(\xi+i\eta_2,\tilde{x}_2)]^{\mathfrak{N}}\frac{\eta_1-\eta_2}{|\eta_1-\eta_2|^3}\,d\eta_1\,d\eta_2.$$

8. Maintenant, $\mathfrak{N}$ étant un nombre considérable, annuler $I_{12}$ revient à annuler son expression asymptotique évaluée à l'aide de la méthode du col. A cet effet, soit

$$(10)\qquad \operatorname{Log}\psi_k=\operatorname{Log}\psi_k(\xi_k,\tilde{x}_k)+i\eta_k.\frac{\partial\operatorname{Log}\psi_k(\xi,\tilde{x}_k)}{\partial\xi}-Q(\xi,\tilde{x}_k;\eta_k)+O(\eta_k^3),$$

où $Q(\xi, x_k; \eta_k)$ désigne une forme quadratique en $\eta_k$, dont on sait qu'elle est définie positive [Khintchine (1)]. Dans ces conditions, annuler $I_{12}$, c'est, asymptotiquement, annuler l'expression

$$(11)\qquad J_{12}=\frac{1}{(2\pi)^{2n}}\iint e^{\mathfrak{N}\left[i\eta_1.\frac{\partial\operatorname{Log}\psi_1}{\partial\xi}+i\eta_2.\frac{\partial\operatorname{Log}\psi_2}{\partial\xi}-Q_1-Q_2\right]}\frac{\eta_1-\eta_2}{|\eta_1-\eta_2|^3}\,d\eta_1\,d\eta_2,$$

9. Finalement, sous les conditions simultanées $\partial\operatorname{Log}\psi_1/\partial\xi=\partial\operatorname{Log}\psi_2/\partial\xi=0$, l'expression sous le signe $\iint$ dans (11) est antisymétrique en $\eta_1$, $\eta_2$, de sorte que $J_{12}$ est nulle sous la double condition en question.

10. La double condition précédente s'interprète en revenant aux fonctions $Z_k(\xi_k, \varpi_k)$; cela donne

$$(12)\qquad \frac{\partial\operatorname{Log}Z_1(\xi,\varpi_1)}{\partial\xi}+\hat{x}_1=\frac{\partial\operatorname{Log}Z_2(\xi,\varpi_2)}{\partial\xi}+\hat{x}_2=0.$$

11. Ainsi, les relations (2) sont elles vérifiées pourvu qu'il existe $\xi$ vérifiant les deux conditions (12); or d'après un théorème de Khintchine (1) l'équation $[\partial\operatorname{Log}Z(\xi,\varpi)/\partial\xi]+\hat{x}=0$ admet une solution et une seule $\xi=\xi(\hat{x},\varpi)$, de sorte que (12) et (1) sont équivalentes et que la propriété énoncée au paragraphe 1 est complètement démontrée.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) KHINTCHINE, *Mathematical foundations of statistical mechanics*. Traduction G. Gamov, Dover, New-York, 1949.

THERMODYNAMIQUE. — *Conductibilité équivalente de mélange de sels fondus ne présentant aucun ion commun.* Note (*) de MM. **Yves Doucet** et **Michel Bizouard**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On donne les résultats relatifs aux mélanges de chlorure d'argent et bromure de potassium et de bromure d'argent et chlorure de potassium. On en déduit une similitude de structure pour ces deux mélanges à la concentration *moitié* et l'on tente une explication pour celle du mélange Ag Cl-K Br aux autres concentrations.

Dans une Note précédente, nous avons décrit un appareillage destiné à la mesure de la conductibilité spécifique des sels fondus et donné des résultats relatifs aux conductibilités de mélanges de nitrates alcalins et nitrate d'argent, mélanges ayant la caractéristique de posséder un ion commun.

Nous donnons maintenant certains résultats pour des mélanges sans ion commun. Les tableaux I et II sont relatifs aux conductibilités spécifiques de deux de ces systèmes : $AgCl + KBr$ et $AgBr + KCl$. Les concentrations sont exprimées en fraction molaire et les conductibilités en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$.

Tableau I. — *Système* $AgCl + KBr$.

| $t$ (°C). | AgCl 1. | 0,8. | 0,6. | 0,4. | 0,2. | KBr = 1 0. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 500 | 3,965 | 2,600 | 1,742 | – | – | – |
| 555 | 4,130 | 2,740 | 1,882 | 1,475 | – | – |
| 600 | 4,277 | 2,871 | 2,008 | 1,570 | 1,400 | – |
| 650 | 4,408 | 2,980 | 2,119 | 1,703 | 1,525 | – |
| 700 | 4,526 | 3,065 | 2,215 | 1,805 | 1,637 | – |
| 750 | 4,626 | 3,128 | 2,300 | 1,908 | 1,739 | 1,635 |
| 800 | 4,716 | 3,220 | 2,390 | 1,980 | 1,815 | 1,735 |

Tableau II. — *Système* $AgBr + KCl$.

| $t$ (°C). | AgBr 1. | 0,8. | 0,6. | 0,4. | 0,2. | KCl = 1 0. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 500 | 3,020 | 2,210 | 1,678 | – | – | – |
| 550 | 3,125 | 2,330 | 1,813 | 1,568 | – | – |
| 600 | 3,215 | 2,432 | 1,942 | 1,680 | – | – |
| 650 | 3,295 | 2,525 | 2,060 | 1,801 | 1,745 | – |
| 700 | 3,374 | 2,602 | 2,172 | 1,933 | 1,872 | – |
| 750 | 3,449 | 2,678 | 2,277 | 2,047 | 2,000 | 2,101 |
| 800 | 3,505 | 2,742 | 2,340 | 2,150 | 2,127 | 2,237 |

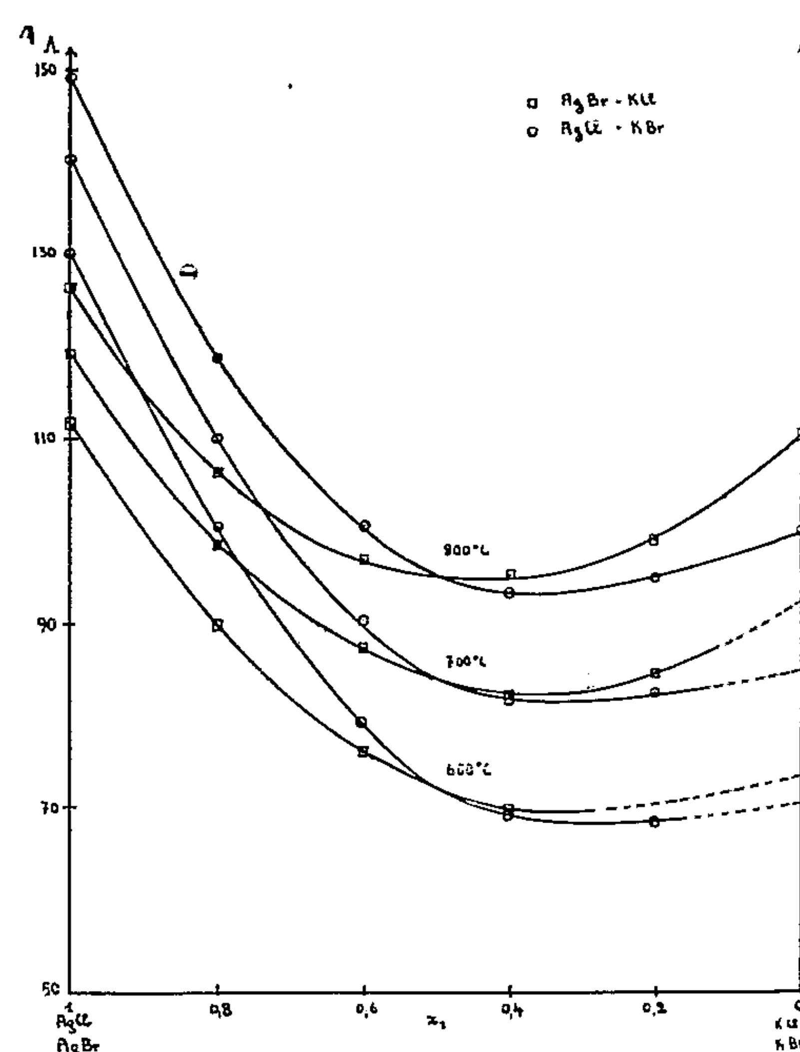
Des conductibilités spécifiques mesurées, nous sommes passés aux conductibilités molaires $\Lambda$. Les densités ont été calculées à partir des valeurs données par Jaeger, Lorenz et Moëhberg.

On a ensuite

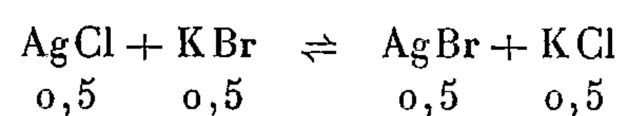
$$\Lambda = \sigma V.$$

On constate sur le graphique que pour chacun de ces deux systèmes qui comportent les mêmes ions $Ag^+Cl^-K^+Br^-$, mais provenant de molécules différentes, les valeurs de la conductibilité présentent un écart considérable à l'additivité.

De plus, les isothermes de conductibilité se coupent à la concentration $x = 0,5$. En reliant cette propriété au fait que, lors de la cristallisation du mélange AgCl-KBr, on obtient une masse jaune, alors que le chlorure d'argent devrait donner une masse blanche, il semble bien que la structure de la solution liquide obtenue par fusion du mélange AgCl et KBr serait




celle de la solution liquide AgBr + KCl pour la concentration $x = 0,5$. On aurait alors la réaction d'équilibre



$$\underset{0,5}{AgCl} + \underset{0,5}{KBr} \rightleftharpoons \underset{0,5}{AgBr} + \underset{0,5}{KCl}$$

Par la méthode de la tangente, on a déterminé les conductibilités molaires partielles. Les résultats sont donnés dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III. — *Système* AgBr + KCl.

AgBr : $\bar{\Lambda}_1$.

| $t$ (°C). $x_1$... | 1. | 0,8. | 0,6. | 0,4. | 0,2. | 0. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 600 | 111,7 | 107,4 | 96,2 | – | – | – |
| 650 | 115,6 | 111,2 | 100,5 | 82 | – | – |
| 700 | 119,5 | 114,4 | 103,6 | 85,2 | 64,7 | – |
| 750 | 123,4 | 118,4 | 105,8 | 88,4 | 67,0 | 46,4 |
| 800 | 126,6 | 121,4 | 108,2 | 90,5 | 69,9 | 47,8 |

$KCl : \bar{\Lambda}_2$.

| $t$ (°C). $x_2$... | 1. | 0,8. | 0,6. | 0,4. | 0,2. | 0. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 600 | - | 72,7 | 63,2 | 45,2 | 24,0 | 0 |
| 650 | - | 81,0 | 71,4 | 52,2 | 27,0 | 0 |
| 700 | - | 89,4 | 80,3 | 62,6 | 33,8 | 4,0 |
| 750 | 101,8 | 98,0 | 89,1 | 71,6 | 39 | 6,0 |
| 800 | 110,5 | 106,2 | 97,5 | 77,7 | 45,0 | 8,5 |

TABLEAU IV. — *Système* $AgCl + KBr$.

$AgCl : \bar{\Lambda}_1$

| $t$ (°C). $x_1$... | 1. | 0,8. | 0,6. | 0,4. | 0,2. | 0. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 600 | 130,0 | 125,7 | 105,0 | 81,5 | 66,0 | - |
| 650 | 135,3 | 132,4 | 110,3 | 87,9 | 72,5 | - |
| 700 | 140,3 | 136,2 | 114,6 | 91,8 | 76,0 | - |
| 750 | 144,9 | 140,6 | 118,8 | 94,8 | 78,4 | 73,2 |
| 800 | 149,2 | 144,9 | 124,5 | 100,2 | 80,5 | 74,8 |

$KBr : \bar{\Lambda}_2$.

| $t$ (°C). $x_2$... | 1. | 0,8. | 0,6. | 0,4. | 0,2. | 0. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 600 | - | 68,8 | 61,3 | 30,1 | - | - |
| 650 | - | 76,7 | 69,5 | 40,0 | 2,5 | - |
| 700 | - | 84,3 | 76,3 | 49,6 | 5,0 | - |
| 750 | 92,4 | 91,8 | 84,5 | 58,0 | 7,5 | - |
| 800 | 99,95 | 98,8 | 89 | 64,3 | 13,4 | - |

Pour expliquer l'allure des courbes de $\Lambda$ et notamment leur intersection pour $x = 0,5$, on pourrait envisager la structure quasi-cristalline du liquide. Si les interactions de $Ag^+$ avec $Br^-$ sont plus grandes que celles de $Ag^+$ avec $Cl^-$, l'interpénétration des réseaux AgCl et KBr expliquerait la fonction d'un quasi réseau AgBr pour des concentrations équimoléculaires. Aux autres concentrations, on aurait de la même façon des « chloro-bromures » d'argent.

Par refroidissement, le quasi réseau $Ag^+Br^-$ donne le sel AgBr, ce qui explique la couleur jaune du mélange après fusion.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

ÉCHANGES THERMIQUES. — *Étude de l'action de champs électriques sur les transferts de chaleur dans les liquides bouillants.* Note (*) de MM. **Louis Bochirol**, **Emmanuel Bonjour** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

On a étudié les coefficients d'échanges thermiques dans des liquides bouillants de caractéristiques électriques diverses en présence de champs électriques. On a observé une augmentation importante des coefficients d'échanges dans les différentes zones d'ébullition et une destruction du film pour les valeurs de champ élevées.

Nous avons étudié l'effet sur les transferts de chaleur de l'application d'un champ électrique alternatif (50 Hz) dans des liquides bouillants. Cette étude avait été faite jusqu'ici seulement dans le cas de la convection libre ([1]), ([2]) sans ébullition. Les liquides que nous avons étudiés sont, soit pratiquement isolants non polaires (benzène, hexane, azote liquide), ou polaires (trichloréthylène, éther éthylique), soit de résistivité faible (0,5 à 2 MΩ.cm) tels que eau déminéralisée, méthanol, etc.

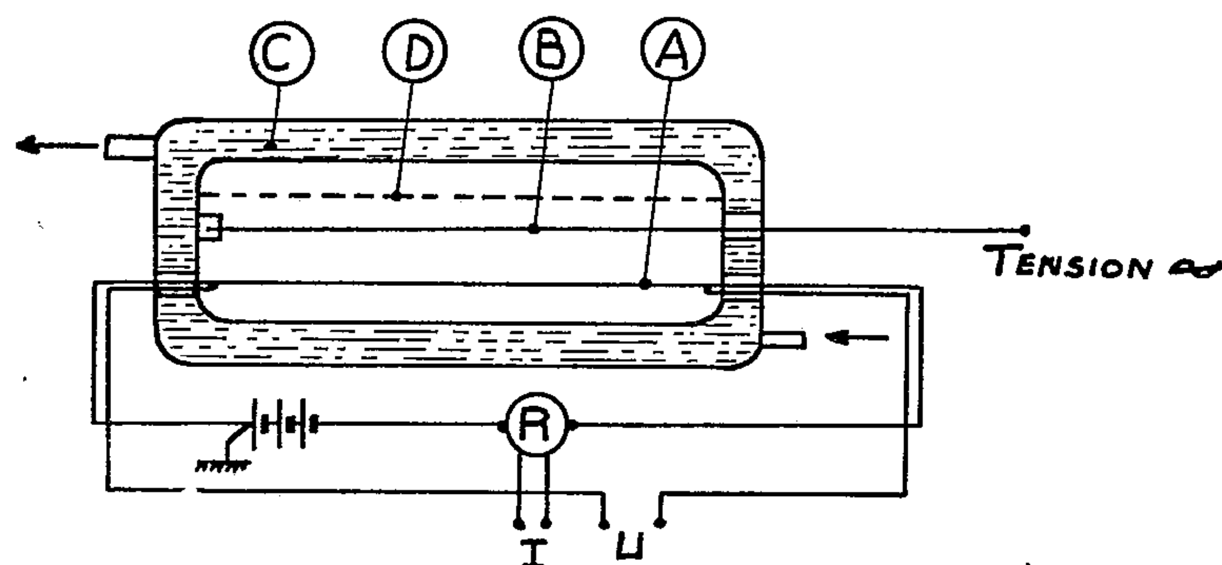



Fig. 1.

Les mesures d'échanges ont été faites par une méthode électrique directe décrite antérieurement ([3]), avec un fil de platine servant à la fois d'élément chauffant et de thermomètre à résistance. Le liquide étudié, dont le niveau est figuré en (D), est maintenu à la température d'ébullition par circulation d'un fluide auxiliaire (C) dans une enceinte extérieure (*fig.* 1) et le potentiel alternatif (50 Hz) est appliqué entre le fil A et une électrode auxiliaire immergée B parallèle. Pour l'azote liquide, nous avons utilisé la variante de cette méthode décrite en ([4]).

Les figures 2, 3 et 4 donnent les puissances spécifiques échangées Q en fonction de l'écart de température $\Delta\theta$ fil/milieu.

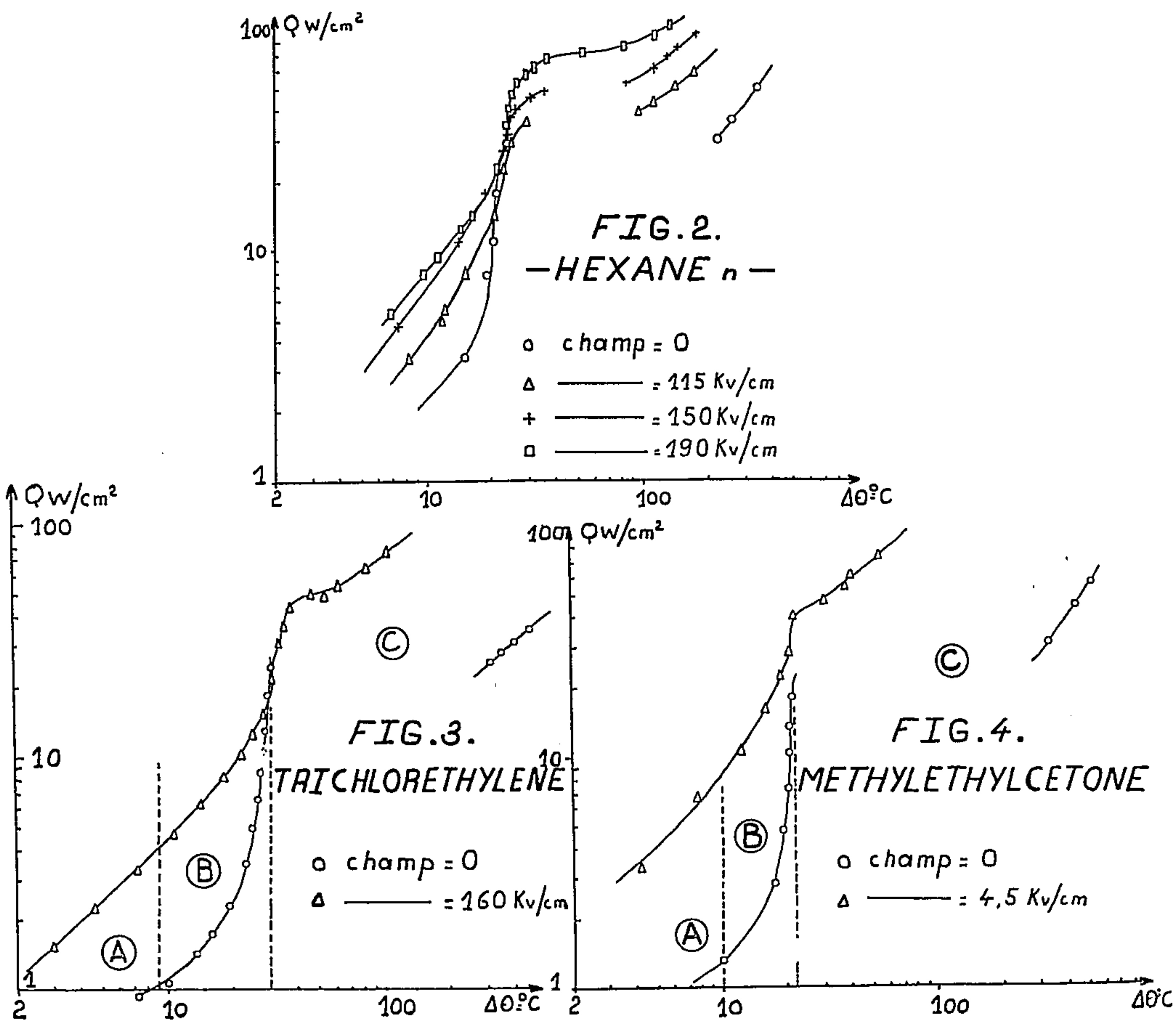
On y distingue une zone de convection naturelle (A) où Q varie comme $(\Delta\theta)^{1,25}$, une zone d'ébullition nucléaire violente (B), une zone d'ébullition en film (C). Dans les trois régions, l'application du champ se

traduit par une augmentation considérable des puissances échangées. Le tableau I donne le rapport des coefficients d'échange $h'/h$, fonction du champ.

TABLEAU I.

| | $\frac{h'}{h}$ (A). | $\frac{h'}{h}$ (B). | |
|---|---|---|---|
| Benzène RP | 2 | 1,5 | Tension : 15 kV eff., 50 Hz |
| Hexane RP | 1,6 | 1 | Champ : 160 kV/cm |
| Toluène RP | 3,1 | 1,5 | Ø fil : 2/10ᵉ mm |
| Trichloréthylène RP | 2 | 2,7 | |
| Éther éthylique RP | 4,1 | 2,7 | |
| Azote liquide | 2 | 1,5 | |
| Eau (1 à 2 MΩ.cm) | 5,3 | 2,5 | Tension : 400 V eff., |
| Méthyléthylcétone RP | 10 | 4 | Champ : 9 kV/cm |
| Acétone RP | 6 | 5 | Ø fil : 1/10ᵉ mm |
| Alcool méthylique RP | 6,5 | 6 | |

Dans la zone B l'application du champ à puissance égale échangée se



traduit par une diminution du nombre de points d'ébullition et un développement en volume de ceux-ci, avec réduction de $\Delta\theta$.

Dans la zone C, il y a destruction du film, visible à l'œil nu.

Le tableau I montre que les rapports $h'/h$ sont les plus importants dans le cas des liquides plus conducteurs et ce pour des champs beaucoup plus faibles.

La modification des courbes Q ($\Delta\theta$) est analogue à celle qu'on observe dans l'étude de l'ébullition en convection forcée (5).

Les phénomènes d'électroconvection dans les liquides (1), (2) semblent être à l'origine des effets constatés. Dans une publication ultérieure, nous montrerons comment cette interprétation s'applique quantitativement à l'ébullition, et comment il faut la modifier dans le cas des liquides plus conducteurs.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) G. Ashmann et R. Kronig, *Appl. Sc. Res.*, A 2, 1950, p. 235; Erratum, 3, 1951, p. 85.

(2) P. H. G. Allen, *Brit. J. Appl. Phys.*, 10, n° 8, août 1959.

(3) L. Weil, 8e *Congrès International du Froid*, Londres, 1951.

(4) L. Weil, *Com. Soc. Fr. Phys.*, juin 1951.

(5) MacAdams, *Heat Transmission*, Mac Graw Hill, 1954, p. 372.

(*Laboratoire des Basses températures*
*du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

DIÉLECTRIQUES. — *Influence de l'addition de* $Fe_2O_3$, $V_2O_5$ *et* $SnO_2$ *sur les propriétés diélectriques de céramiques au titanate de baryum.* Note (*) de MM. **Gérard Lapluye**, **Georges Morinet** et **Pierre Palla** †, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'inclusion de $Fe_2O_3$, $V_2O_5$ et $SnO_2$ dans un titanate de baryum de rapport moléculaire $TiO_2/BaO = 1{,}05$, en modifie très sensiblement les propriétés diélectriques, notamment pour les taux inférieurs à $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ atome d'impureté par molécule de titanate.

Nous avons montré, dans une précédente Note [1], quelle était l'influence de l'excès ou du défaut d'un des constituants sur les propriétés diélectriques du titanate de baryum. Il était intéressant d'étendre cette

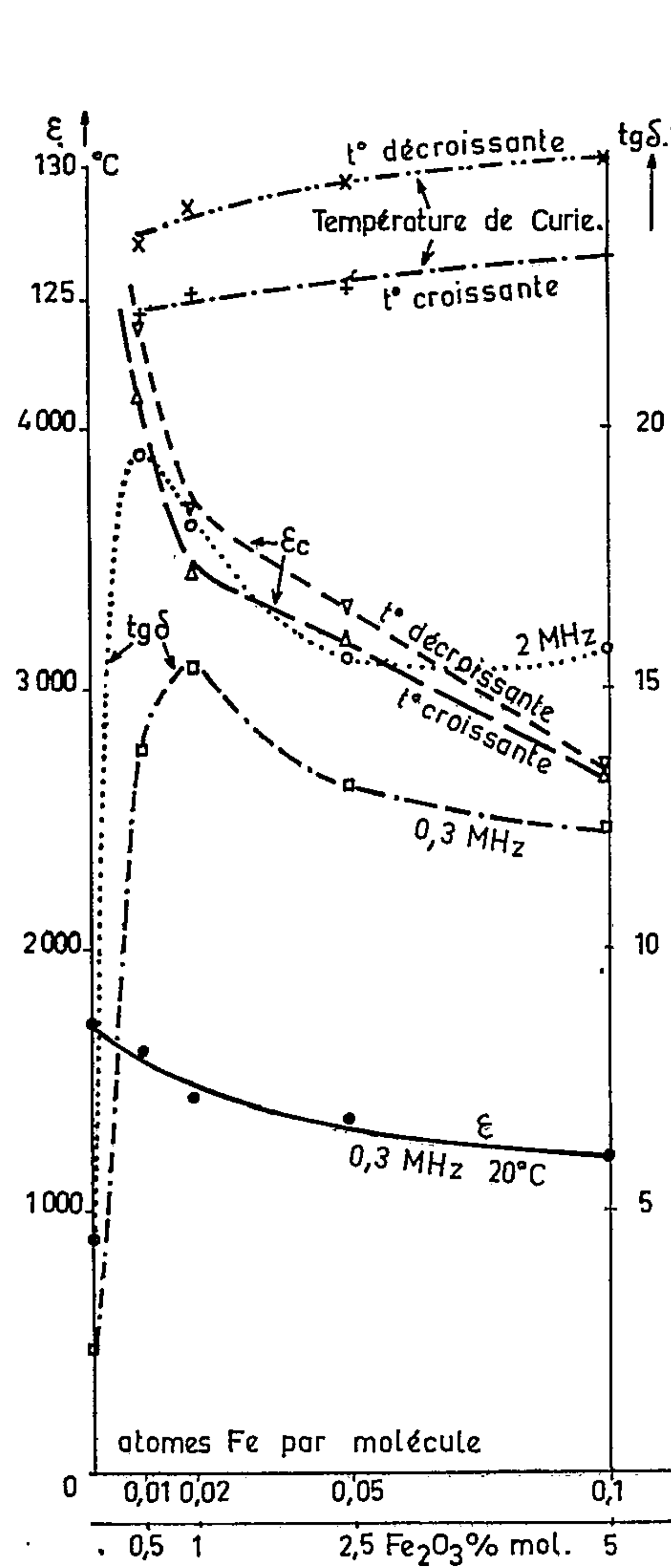



Fig. 1.

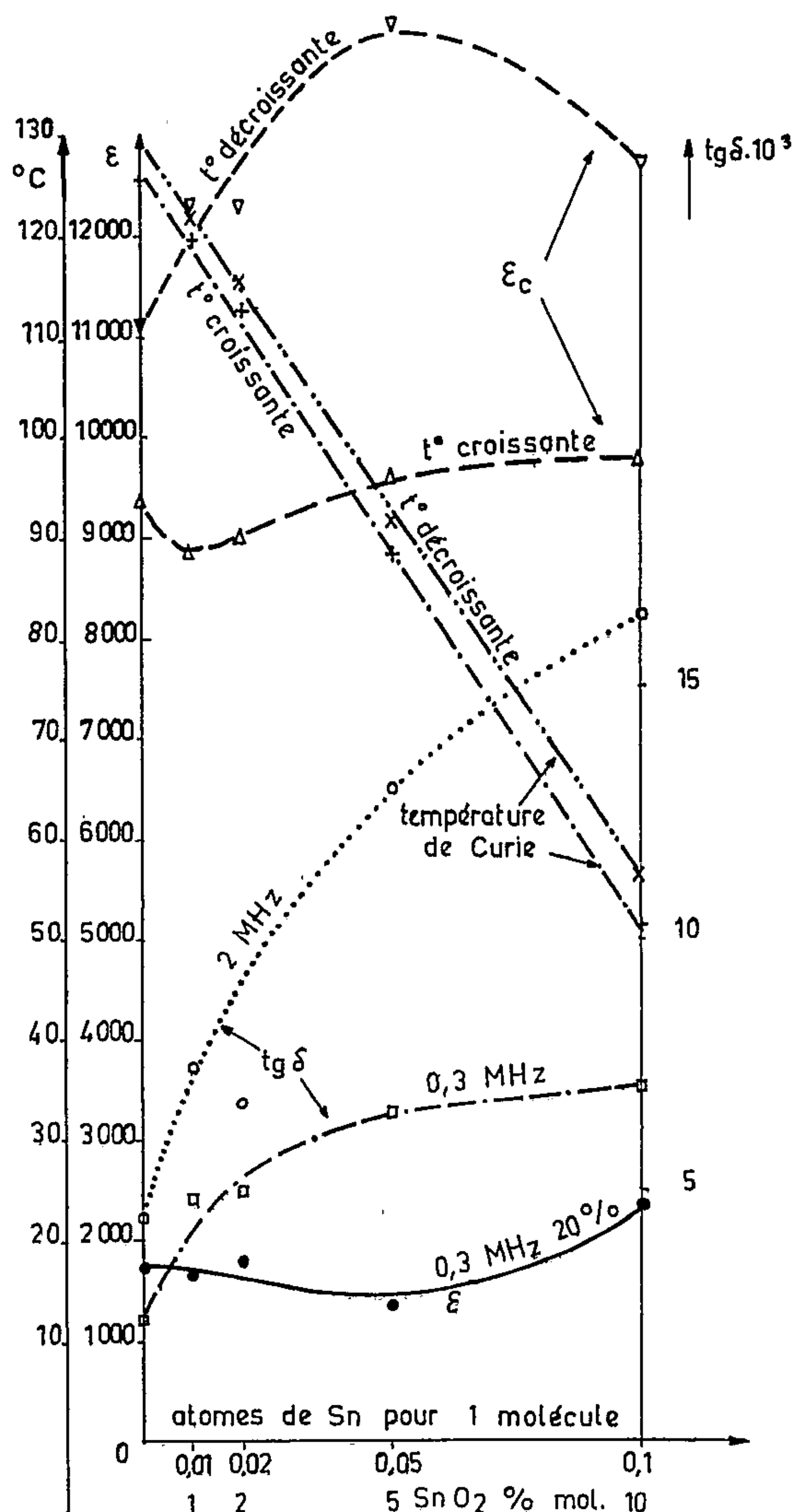



Fig. 3.

étude à l'action des impuretés. Le fer, le vanadium et l'étain ont été les impuretés choisies; la céramique utilisée dans ces expériences renferme 51,2 % moléculaire d'oxyde de titane. Elle a été retenue en raison de ses faibles pertes et surtout de sa grande stabilité en fonction du temps.

L'incorporation a été effectuée par mélange entre solides (titanate de baryum préfritté et oxyde étranger). Pour le vanadium, le titanate était

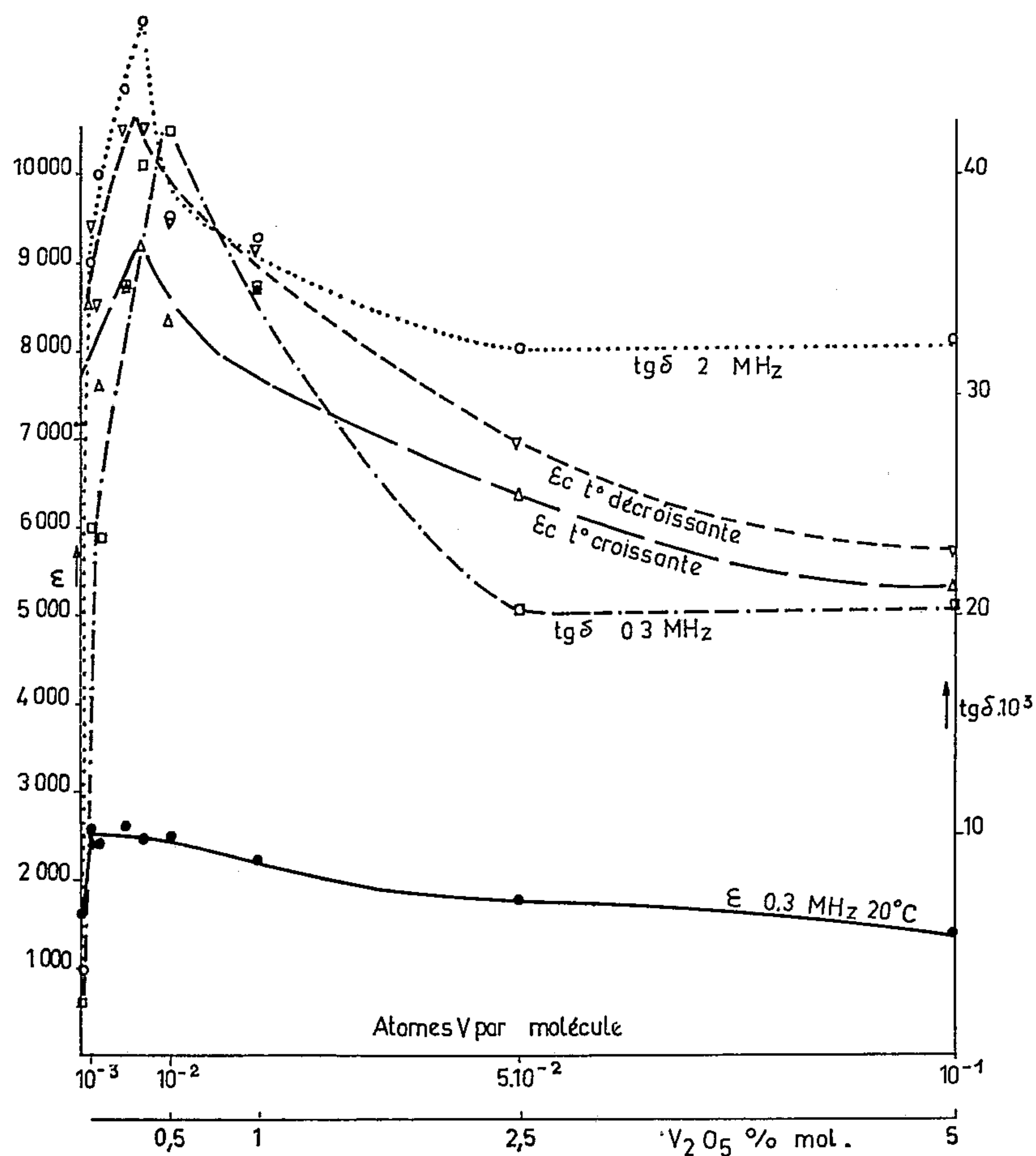



Fig. 2.

humecté avec une solution de métavanadate d'ammonium. Le mélange était ensuite pastillé et fritté à 1 380° C, dans l'air.

L'addition de quantités croissantes de $Fe_2O_3$ (*fig.* 1) provoque, à 0,3 MHz et 20° C, une diminution continue de la permittivité ε. La tangente de l'angle de perte (tg δ), mesurée à 0,3 et 2 MHz et 20° C, présente un maximum pour $2.10^{-2}$ atome de fer environ. La différence entre les valeurs de tg δ aux fréquences 2 et 0,3 MHz (Δ tg δ) varie très peu avec la teneur en fer. La permittivité au point de Curie ($\varepsilon_c$) diminue rapidement jusqu'à $2.10^{-2}$ atome de fer, où l'on observe un changement rapide de courbure. Par contre, la température de Curie augmente légèrement.

L'oxyde de vanadium (*fig.* 2) élève très rapidement $\varepsilon$ qui atteint 2 500 pour $10^{-3}$ atome de vanadium, puis $\varepsilon$ diminue. La tangente de l'angle de perte à 0,3 et 2 MHz, ainsi que $\varepsilon_c$, présentent des maximums au voisinage de $2.10^{-2}$ atome de vanadium. Ce dernier comportement est analogue à celui constaté avec $Fe_2O_3$.

La figure 3 traduit l'influence des additions d'oxyde d'étain sur les propriétés diélectriques. La permittivité $\varepsilon$ augmente à partir de $6.10^{-2}$ atome d'étain, tandis que les valeurs de tg $\delta$ à 0,3 et 2 MHz, ainsi que de $\Delta$ tg $\delta$ s'élèvent continuellement. Les mesures de $\varepsilon_c$ à température croissante et décroissante présentent un écart maximal supérieur à 5 000 pour $5.10^{-2}$ atome d'étain.

Les additions d'étain provoquent une décroissance linéaire de la température de Curie, déjà signalée avec le titanate de baryum stœchiométrique (²). Par contre, le deuxième point de transition, qui est situé vers 10° C pour le titanate de baryum, s'élève graduellement avec la teneur en Sn et se trouve confondu avec le point de Curie principal, pour $10^{-1}$ atome d'étain.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(¹) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2172.

(²) S. NOMURA, *J. Phys. Soc. Japan*, 10, 1955, p. 112.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Étude de la variation du moment magnétique d'un monocristal de grenat d'yttrium dans une expérience de résonance ferrimagnétique à* 9 350 MHz. Note (*) de MM. **Jacques Hervé** et **Michel Sauzade**, présentée par M. Louis de Broglie.

Des expériences de résonance ferrimagnétique à fort niveau hyperfréquence [Damon, Blœmbergen et Wang (¹), (²)] ont permis de mettre en évidence certaines anomalies dans le comportement des corps ferrimagnétiques. Ces auteurs ont observé la présence d'un second maximum de la variation du moment magnétique et ont remarqué que la saturation de l'absorption $\mu''$ était obtenue pour des valeurs du champ hyperfréquence bien inférieures à celles produisant la saturation du moment. Ces expériences faites sur des ferrites de nickel, dont les raies d'absorption sont larges, ne permettaient pas d'atteindre des variations de moments supérieures à 6 %. Nous étudions ici un monocristal de grenat d'yttrium ($5Fe_2O_3 3Y_2O_3$) dont la largeur de la raie d'absorption est inférieure à 5 Oe; nous avons pu ainsi obtenir la saturation à peu près complète du moment magnétique.

*Dispositif expérimental.* — L'échantillon se présente sous la forme d'une sphère de 1,5 mm de diamètre, taillée dans un monocristal. Il est placé dans une région de champ magnétique maximal dans une cavité rectan-

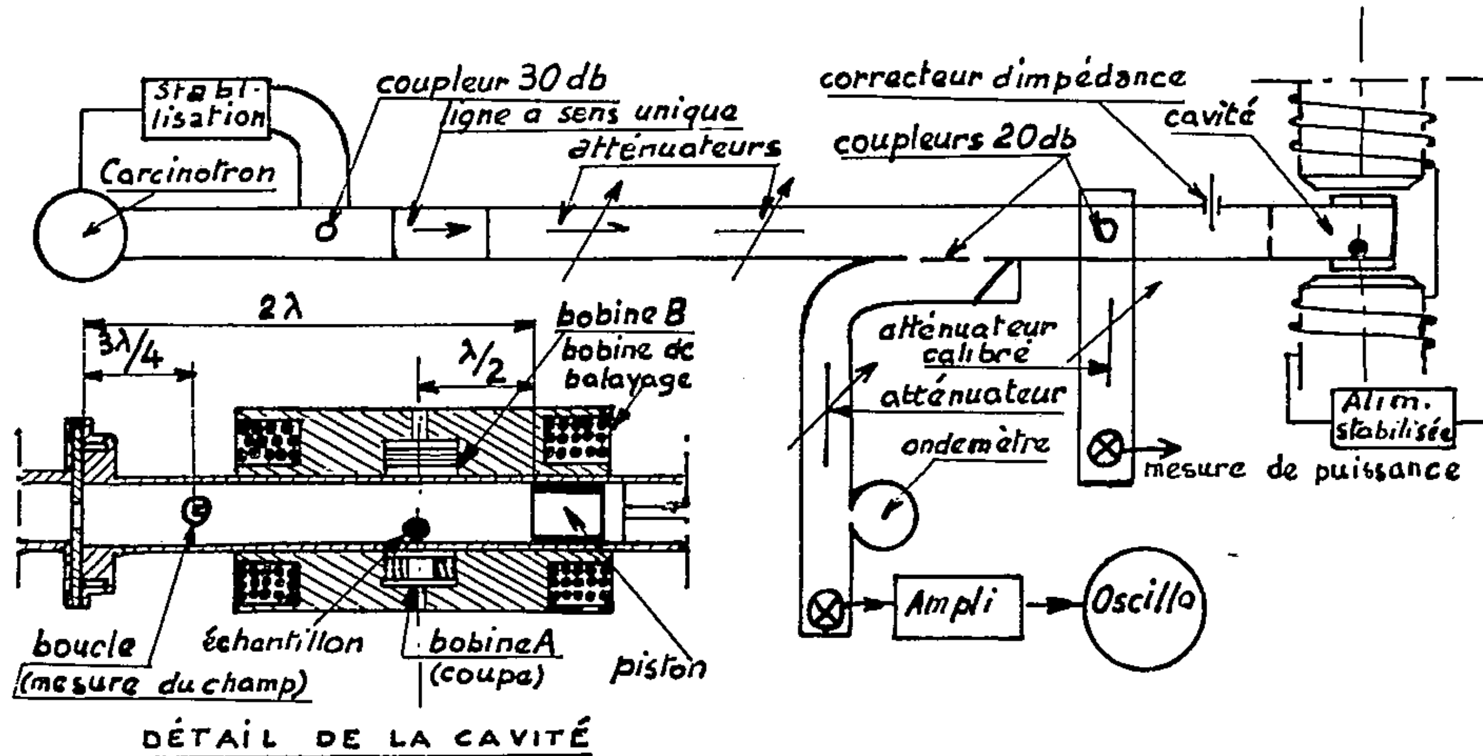



Fig. 1. — Dispositif expérimental.

gulaire (mode $TE_{104}$). Une bobine A dont la surface est d'environ 1500 cm² sert à capter les variations de flux corrélatives à la saturation. Une bobine B de surface égale, montée en opposition, permet d'éliminer partiellement les variations de champ directeur. Elle est placée suffisamment loin de l'échantillon pour être insensible aux variations du moment. La variation de flux est mesurée par un fluxmètre électronique (³).

L'étalonnage en flux, du système de bobines, est obtenu préalablement

en extrayant l'échantillon de son logement; l'ensemble : échantillon, bobines de mesure et cavité, étant placé dans un champ magnétique suffisamment fort pour provoquer la saturation de l'aimantation.

La valeur du champ hyperfréquence est obtenue directement à l'aide d'une sonde placée dans la cavité et étalonnée préalablement en fonction de la puissance incidente.

Nous utilisons comme source hyperfréquence un carcinotron C. S. F. type CM stabilisé en fréquence à $10^{-5}$ près [4].

Le champ directeur est obtenu à l'aide d'un électroaimant dont le courant est stabilisé à $3.10^{-5}$ près [5]. Le schéma du dispositif expérimental est donné par la figure 1.

*Résultats.* — Nous avons tracé quelques courbes représentant $(M_0—M_z)/M_0$ en fonction du champ directeur pour différentes valeurs du champ hyperfréquence (*fig.* 2). Nous remarquons la présence de plusieurs raies correspondant aux différents modes magnétostatiques de l'échantillon, ces raies tendent à se confondre lorsque la puissance hyperfréquence est suffisante pour saturer presque complètement le moment $M_z$. Lorsque la puissance hyperfréquence croît, de nouveaux modes prennent naissance dans la région des champs directeurs inférieurs au champ de résonance et provoquent ainsi un élargissement de la raie.

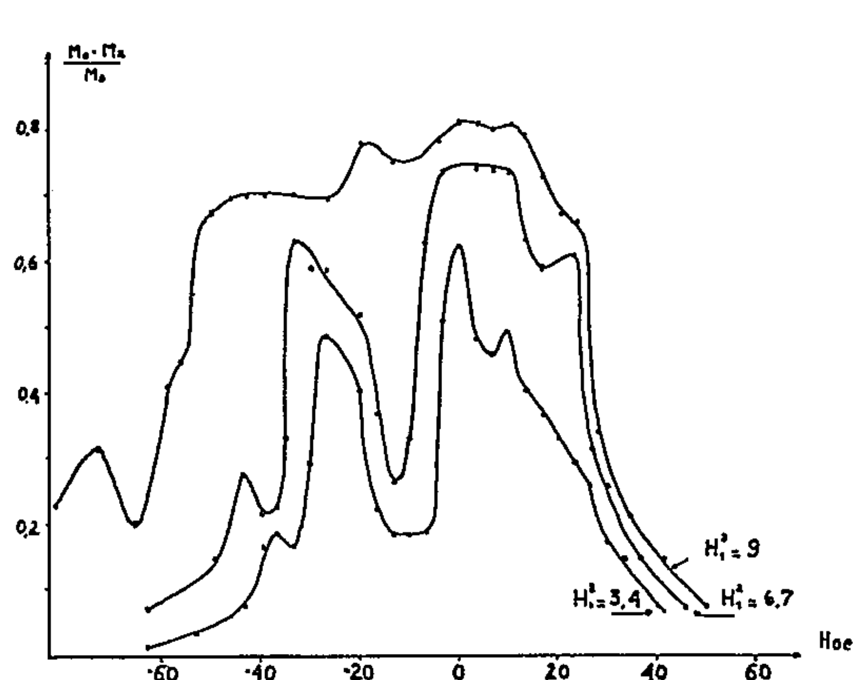



Fig. 2.

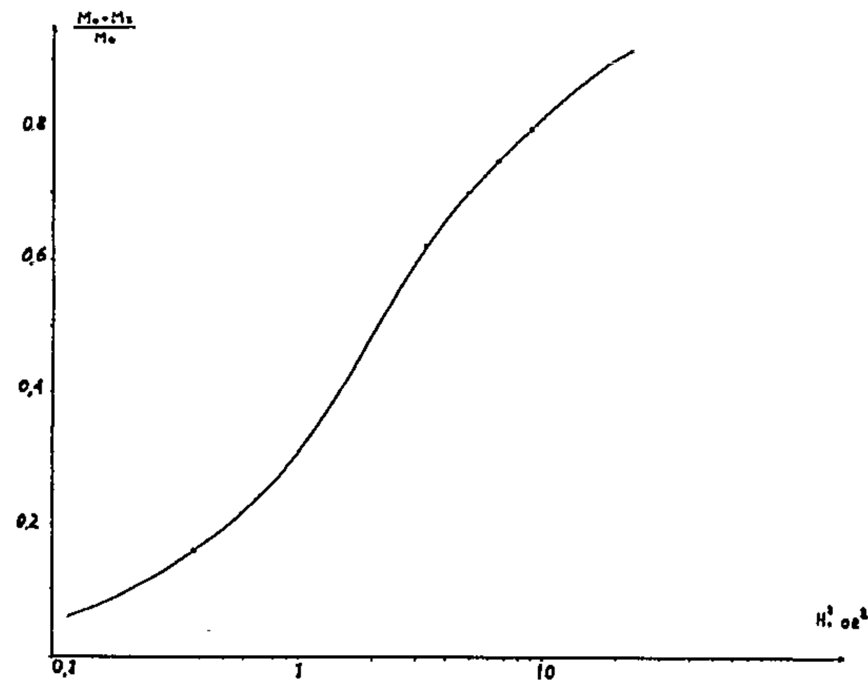



Fig. 3.

Fig. 2. — Variation du moment en fonction du champ directeur. (Le champ H = 0 correspond à la résonance de Kittel.)

Fig. 3. — Variation du moment à la résonance en fonction du champ hyperfréquence.

Nous avons vérifié que le moment $M_z$, mesuré à la résonance, suit en fonction du champ hyperfréquence $H_1$ une loi de la forme (*fig.* 3).

$$\frac{M_0 - M_z}{M_0} = \frac{\dfrac{H_1^2}{H_{\frac{1}{2}}^2}}{1 + \dfrac{H_1^2}{H_{\frac{1}{2}}^2}}$$

Cette équation permet de déterminer $H^2_{1/2}$ et, par suite, le produit $T_1T_2 = 4/\gamma^2 H^2_{1/2}$ en admettant avec Blœmbergen et Wang que $T_1 = T_2$. Nous obtenons alors

$$T_1 = T_2 = 7,8.10^{-8} \text{ s.}$$

Cette valeur est en bon accord avec celles obtenues par d'autres auteurs au moyen de méthodes différentes [6], [7]; elle nous permet de calculer la largeur « intrinsèque » de la raie d'absorption du cristal

$$\Delta H = \frac{2}{\gamma T_2} = 1,46 \text{ Oe.}$$

Il paraît jusqu'à présent fort difficile d'atteindre cette valeur directement par la mesure de la largeur de la raie d'absorption, car cette largeur dépend de l'état de surface de l'échantillon.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) R. W. Damon, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 239.
(2) N. Blœmbergen et Wang, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 72.
(3) M. Sauzade, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 727.
(4) J. Hervé, J. Pescia et M. Sauzade, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1486.
(5) M. Sauzade, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 206.
(6) R. C. Le Craw, E. G. Spencer et C. S. Porter, *J. appl. Phys.*, 29, 1958, p. 326.
(7) R. T. Farrar, *J. appl. Phys.*, 29, 1958, p. 425.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,*
B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses*
*et Laboratoire de Recherches de la R. N. U. R., Boulogne-Billancourt, Seine.*)

MAGNÉTISME. — *Configurations de spins.*
Note (*) de M. FÉLIX BERTAUT, transmise par M. Louis Néel.

On décrit une méthode directe et une méthode dite de Fourier [1] permettant de trouver des configurations de spins ordonnées.

L'énergie d'échange d'un cristal est

$$(1)\qquad W_e = -2\sum_{ij} J_{ij}\mathbf{S_i}.\mathbf{S_j} = -2\sum_{ij} J_{ij} S_i S_j \cos\Theta_{ij}.$$

Ici $\mathbf{S_i}$ est le spin, considéré comme un simple vecteur au point $\mathbf{R_i}$, $\Theta_{ij}$ est l'angle entre les spins en $\mathbf{R_i}$ et $\mathbf{R_j}$, noté plus explicitement $\Theta(\mathbf{R_i}, \mathbf{R_j})$. $J_{ij}$ est l'intégrale d'échange.

HYPOTHÈSE P (PÉRIODICITÉ). — Par définition [2], les spins forment un réseau périodique lorsque pour tout couple de spins en $\mathbf{R_i}$ et $\mathbf{R_j}$ on peut trouver un couple de spins $\mathbf{S'_i}$ et $\mathbf{S'_j}$ aux points $\mathbf{R'_i} = \mathbf{R_i} + \mathbf{L}$ et $\mathbf{R'_j} = \mathbf{R_j} + \mathbf{L}$ tel que (2) soit satisfait, $\mathbf{L}$ étant le vecteur (3).

$$(2)\qquad \Theta_{ij}(\mathbf{R_i}, \mathbf{R_j}) = \Theta'_{ij}(\mathbf{R'_i}, \mathbf{R'_j});\qquad S_i = S'_i;\qquad S_j = S'_j;$$

$$(3)\qquad \mathbf{L} = l_1\mathbf{a_1} + l_2\mathbf{a_2} + l_3\mathbf{a_3}.$$

Ici $\mathbf{a_j}$ est un vecteur translation du réseau cristallographique et $l_j$ un nombre entier ($j = 1, 2, 3$). Dans un réseau de Bravais on peut énoncer l'hypothèse P sous la forme suivante : « Chaque spin voit le même voisinage » [*cf.* [3]].

LA MÉTHODE DIRECTE. — Envisageons un réseau linéaire d'atomes distants de $d$ et porteurs de spins de valeur S. Soient $X_-$ et $X_+$ les angles que le spin $\mathbf{S_n}$ fait avec $\mathbf{S_{n-1}}$ et $\mathbf{S_{n+1}}$ respectivement. Le fait de se donner $X_-$ et $X_+$, combiné avec l'hypothèse P de l'équivalence des voisinages fixe aussitôt les angles dans tout le réseau. En effet, $\mathbf{S_{n+1}}$ doit faire l'angle $X_-$ avec $\mathbf{S_{n+2}}$ (et ainsi de suite). L'énergie d'échange, contribuée par $\mathbf{S_n}$, compte tenu des premiers et seconds voisins ($n \pm 1$, $n \pm 2$) est

$$(4)\qquad W_e = -2S^2(J_1(\cos X_+ + \cos X_-) + 2J_2\cos(X_+ + X_-)).$$

En déterminant $X_+$ et $X_-$ par la condition que $W_e$ doit être minimal, on retrouve (*cf.* tableau) les modes parallèles A (1, 2, 3), déjà signalés [3] et le mode « spiralé » B, trouvé récemment [4]. Remarquons que

$$(5)\qquad W_e(B) < W_e[A(3)].$$

Nous avons pu généraliser cette simple méthode aux réseaux à deux et trois dimensions et retrouver les résultats de [3] et [4].

LA MÉTHODE DE FOURIER. — *L'hypothèse U.* — Supposons que $\Theta_{ij}$ ne dépende que de la distance $\mathbf{R_i} - \mathbf{R_j}$. La quantité invariante la plus

simple définissant $\Theta_{ij}$ est alors le produit scalaire (6), **k** étant un vecteur de l'espace réciproque :

$$\Theta_{ij} = 2\pi\mathbf{k}.(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j). \tag{6}$$

L'hypothèse U, s'exprimant par (6), va plus loin que l'hypothèse P. En effet, elle impose à toute configuration de spins d'avoir un vecteur de propagation *unique* $2\pi\mathbf{k}$, en d'autres termes les spins doivent être en phase dans des plans perpendiculaires à **k**. En substituant (6) dans (1), on détermine **k** par la condition que l'énergie magnétique totale W (7) doit être minimale :

$$W = -2\sum_{ij} A_{ij}\cos 2\pi\mathbf{k}.(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + W_a + W_h. \tag{7}$$

Ici $A_{ij} = S_i J_{ij} S_j$ ; $W_a$ est l'énergie d'anisotropie, $W_h$ celle due au champ appliqué. La sommation est étendue sur tous les atomes $i$ d'une maille et sur tous leurs voisins $j$ avec lesquels ils interagissent. Dans un réseau de Bravais ($S_i = S_j = S$), $W_e$ se réduit à

$$W_e = -2S^2 J(\mathbf{k}), \tag{8}$$

où

$$J(\mathbf{k}) = \sum_{ij} J_{ij}\cos 2\pi\mathbf{k}.(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j). \tag{9}$$

Si l'on néglige $W_a$ et $W_h$, la « transformée de Fourier » $J(\mathbf{k})$ (9) de l'intégrale d'échange est alors maximale. C'est à cela que revient le résultat, obtenu par Villain ([4]) à partir de considérations très différentes.

*Exemples d'application.* — Dans le cas de spinelles cubiques, on obtient

| Catégorie. | $X_+$. | $X_-$. | $\frac{W_e}{2S^2}$. | Conditions de stabilité. | Configuration. | Périodicité vectorielle. | Périodicité angulaire. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A 1..... | o | o | $-J_1 \quad -J_2$ | $J_1 > 0$ ; $4J_2 + J_1 > 0$ | ↑ ↑ ↑ ↑ | $d$ | $d$ |
| A 2..... | $\pi$ | $\pi$ | $J_1 \quad -J_2$ | $J_1 < 0$ ; $4J_2 - J_1 > 0$ | ↑ ↓ ↑ ↓ | $2d$ | $d$ |
| A 3 *a*... | o | $\pi$ | $J_2$ | $J_2 < 0$ | ↑ ↑ ↓ ↓ | $2d$ | $2d$ |
| A 3 *b*... | $\pi$ | o | » | » | ↑ ↓ ↓ ↑ | » | » |
| B...... | $X_+ = X_- = X$ ; $\cos X = -\frac{J_1}{4J_2}$ | | $\frac{1}{8}\frac{J_1^2}{J_2} + J_2$ | $J_2 < -\frac{1}{4}\lvert J_1\rvert$ | ↑ ↗ ↗ → | Non rationnelle | $d$ |

par maille

$$W_e = -2.32\Big(S_A^2 J_{AA}\cos\frac{\pi}{2}h\cos\frac{\pi}{2}k\cos\frac{\pi}{2}l$$
$$+ S_A S_B J_{AB}\Big(\cos\frac{\pi}{4}h\cos\frac{\pi}{4}k\cos 3\frac{\pi}{4}l + \circlearrowleft\Big) + S_B^2 J_{BB}\Big(\cos\frac{\pi}{2}h\cos\frac{\pi}{2}k + \circlearrowleft\Big)\Big).$$

En écrivant que $W_e$ est minimal, on retrouve trois modes parallèles stables dont le mode ferrimagnétique classique de Néel ([5]) de deux sous-

réseaux A et B antiparallèles avec les vecteurs de propagation [444] ou [400], plus deux modes où A, respectivement B se dédoublent en sous-réseaux secondaires, déjà décrits [6]. Par contre, on ne retrouve pas les modèles de Yafet et Kittel [7] qui sont incompatibles avec la symétrie cubique et l'isotropie supposée des interactions [*cf.* [8]]. Dans le cas des grenats ferrimagnétiques, on retrouve la décomposition en sous-réseaux, prévue par Néel et vérifiée par ses élèves [9], plus deux modes nouveaux. Enfin, dans le cas du chrome [10], on trouve un mode spiralé [100] d'angle X donné par $\cos X = -J_1/(J_2 + 4J_3)$ plus stable que la configuration antiparallèle de deux sous-réseaux en (000) et (1/2 1/2 1/2) si les conditions $J_1 < 0$, $J_2 > 0$, $J_2 + 4J_3 < 0$ et $|J_2 + 4J_3| > |J_1|$ sont simultanément satisfaites [8]. Une étude plus détaillée, considérant l'influence de l'énergie magnétocristalline et du champ extérieur ainsi que les transitions possibles entre modes différents, paraîtra ailleurs.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) A. Yoshimori [*J. Phys. Soc. Jap.*, 14, 1959, p. 807 (*cf.* T. Nagamyia, *Colloque Magnétisme*, Grenoble, 1958, p. 6)] utilise aussi une méthode de Fourier; notre méthode est plus simple.

(2) La définition de périodicité angulaire est plus large que celle de périodicité vectorielle, utilisée dans la théorie des groupes de Shubnikov (*cf.* G. et J. D. H. Donnay, L. M. Corliss, N. Elliott et J. M. Hastings, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1917; Y. Le Corre, *Bull. Soc. Fr. Min.*, 81, 1958, p. 120).

(3) H. A. Gersch et W. C. Kœhler, *J. Phys. Chem. Solids*, 5, 1958, p. 180.

(4) J. Villain, Note C. E. A., juillet 1959 et *J. Phys. Chem. Solids*, 11, 1959 (sous presse).

(5) L. Néel, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 137.

(6) F. K. Lotgering, *Philips Res. Rep.*, 11, 1956, p. 190.

(7) Y. Yafet et C. Kittel, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 290.

(8) T. A. Kaplan [Report 53-16, Lincoln Laboratory, Mass. Inst. Techn., 1959 et *Phys. Rev.*, 1959 (sous presse)] a traité le problème par la méthode des ondes de spin. Dans Cr il trouve les intégrales d'échange $J_1$, $J_2$, $J_3$ entre premiers, deuxièmes et troisièmes voisins toutes négatives alors que chez nous $J_2 > 0$.

(9) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 8; 242, 1956, p. 382; 243, 1956, p. 1219; 243, 1956, p. 1499 et 1737; 243, 1956, p. 898; *Proc. I. E. E.*, novembre 1956.

(10) L. M. Corliss, J. M. Hastings et R. J. Weiss, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 211. Dans le cas de poudres et de cristaux polydomaines, on ne peut distinguer entre deux interprétations possibles des diagrammes neutroniques, domaines antiphases et configurations spiralées de même période. Cela est encore valable pour $MnAu_2$ (*cf.* A. Herpin, P. Meriel et J. Villain, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1334).

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur la transmission des signaux de forme quelconque à l'aide d'un amplificateur paramétrique dégénéré.* Note (*) de MM. **François Bertein** et **André Jelenski**, présentée par M. Louis de Broglie.

Soit un amplificateur paramétrique dégénéré sous sa forme la plus simple [1]; il comporte un circuit antirésonnant (L, C, G) d'admittance $Y(\omega)$ monté en parallèle sur une diode jonction formant capacité non linéaire; la pulsation de résonance de l'ensemble sera désignée par $\omega_0$ [la définition en est rappelée plus loin en (4)]; la diode est modulée par un générateur (« pompage ») donnant une tension proportionnelle à $\cos 2\omega_0 t$, (pulsation $2\omega_0$, phase nulle à l'instant pris comme origine). Le générateur de signal H. F. peut être assimilé à une source de courant $i(t)$ débitant sur l'ensemble; il suffit à cet effet que sa conductance interne ait été reportée dans celle, G, du circuit oscillant. C'est la tension $v(t)$ aux bornes qui représente d'autre part la réponse donnée par l'amplificateur.

Nous établirons tout d'abord la relation existant entre les spectres de $v(t)$ et $i(t)$, relation *a priori* linéaire, du moins dans le cas de signaux suffisamment faibles, seuls envisagés ici. Il suffit de considérer les pulsations $\omega$ du domaine de résonance.

Prenons $\omega$ voisine de $\omega_0$, c'est-à-dire positive; conformément à la théorie [2], [3], nous caractérisons la diode à l'aide des deux capacités auxiliaires $C_0$, $C_1$ figurant dans la « matrice d'admittance »

$$Y' = \begin{Vmatrix} j\omega C_0 & j\omega C_1 \\ j(\omega - 2\omega_0) C_1 & j(\omega - 2\omega_0) C_0 \end{Vmatrix}. \tag{1}$$

Au signal complexe (fictif)

$$i = I_\omega e^{j\omega t} + I_{\omega - 2\omega_0} e^{j(\omega - 2\omega_0)t}$$

correspond alors la tension

$$v = V_\omega e^{j\omega t} + V_{\omega - 2\omega_0} e^{j(\omega - 2\omega_0)t}$$

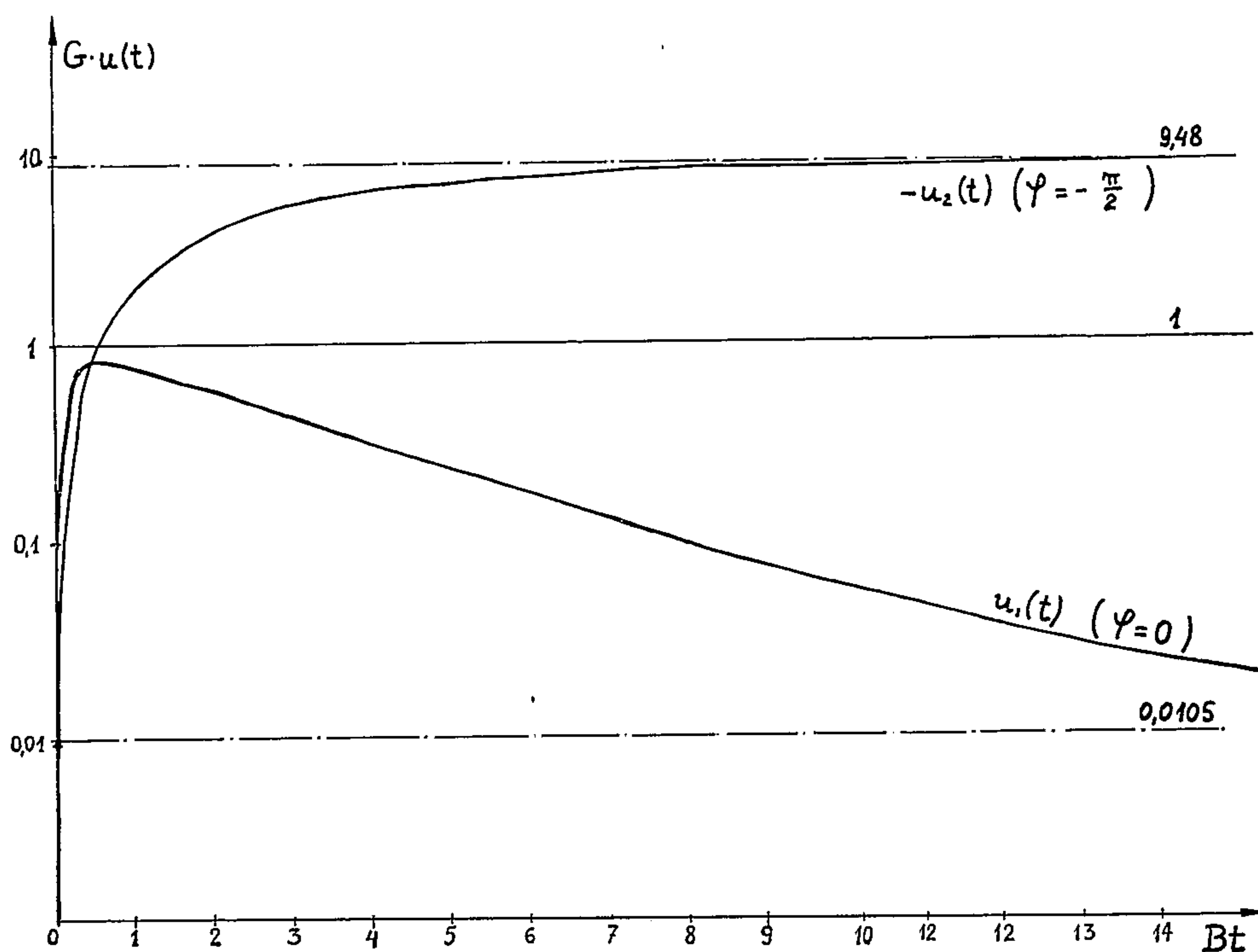
dont les coefficients $V_\omega$, $V_{\omega-2\omega_0}$ sont définis linéairement à partir de $I_\omega$, $I_{\omega-2\omega_0}$. Nous retiendrons ici l'expression obtenue pour $V_\omega$:

$$V_\omega = Z_{11}(\delta) I_\omega + Z_{12}(\delta) I_{\omega - 2\omega_0}, \tag{2}$$

$$Z_{11}(\delta) = \frac{\omega_0 + 2jQ\delta}{\omega_0 G \Delta(\delta)}, \qquad Z_{12}(\delta) = -\frac{jQ_1\delta}{\omega_0 G \Delta(\delta)}, \tag{3}$$

$$\left\{\begin{aligned} &\omega_0 = [L(C + C_0)]^{-\frac{1}{2}}, \qquad \delta = \omega - \omega_0, \\ &Q = \frac{(C + C_0)\omega_0}{G}, \qquad Q_1 = \frac{C_1 \omega_0}{G}, \\ &\Delta(\delta) = (1 - Q_1^2) + 4jQ\frac{\delta}{\omega_0} - (4Q^2 - Q_1^2)\frac{\delta^2}{\omega_0^2}. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

Si nous passons maintenant à un signal $i(t)$ de spectre de Fourier quelconque $I_\omega$, la relation (2) fournit le spectre $V_\omega$ de la réponse $\varphi(t)$, du moins dans le domaine $\omega < 0$, conformément à l'hypothèse. (2) permettrait de préciser le passage de $i(t)$ à $\varphi(t)$. Il est plus important du point de vue pratique d'envisager le problème global de transmission d'un signal $s(t)$ non modulé (« basse fréquence ») au moyen des trois opérations classiques successives : modulation, amplification H. F., détection; l'amplification mettra ici en jeu le circuit paramétrique dégénéré A.




A partir de $s(t)$ nous formons d'abord une onde modulée à l'aide d'une porteuse proportionnelle à $\cos(\omega_0 t + \varphi)$, c'est-à-dire de pulsation $\omega_0$ et de phase $\varphi$ à $t = 0$ (rappelons que l'instant $t = 0$ est fixé par le générateur de pompage). Supposons par exemple une modulation d'amplitude avec élimination ultérieure de la porteuse; le spectre de l'onde modulée, c'est-à-dire celui $I_\omega$ de $i(t)$ se déduit du spectre $S_\omega$ (pour $\omega > 0$)

(5) $$I_\omega = e^{j\varphi} S_{\omega-\omega_0}.$$

En ce qui concerne la détection de $\varphi(t)$ nous envisageons ici le procédé le plus simple du point de vue théorique : mélange avec une oscillation locale de pulsation $\omega_0$ et de phase 0 à $t = 0$, créée à partir du générateur de pompage; le spectre $U_\omega$ de la tension $u(t)$, détectée, se déduit de $V_\omega$ :

(6) $$U_\omega = V_{\omega_0+\omega} + V^*_{\omega_0-\omega}.$$

De (3), (5), (6) découle la relation entre les spectres $U_\omega$, $S_\omega$ des éléments extrêmes :

$$(7)\qquad U_\omega = (A_\omega \cos\varphi + B_\omega \sin\varphi)\, S_\omega,$$
$$\begin{cases} A_\omega = \dfrac{2\omega_0}{G}\,\dfrac{\omega_0 + j(2Q - Q_1)\,\omega}{\omega_0^2\,\Delta(\omega)}, \\[2mm] B_\omega = -\dfrac{2\omega_0}{G}\,\dfrac{Q_1\omega_0}{\omega_0^2\,\Delta(\omega)}. \end{cases}$$

On voit ainsi que la réponse $u(t)$ peut s'écrire

$$(8)\qquad u(t) = u_1(t)\cos\varphi + u_2(t)\sin\varphi,$$

$u_1(t)$ et $u_2(t)$ étant les fonctions définies par les spectres de Fourier respectifs $A_\omega S_\omega$ et $B_\omega S_\omega$.

Cette réponse dépend donc essentiellement de la phase $\varphi$; elle évolue entre $u_1(t)$ et $u_2(t)$ suivant les valeurs de $\varphi$.

Les résultats précédents s'appliquent sans difficulté à des signaux $s(t)$ de forme simple. Il pourra toutefois être plus commode de mettre en jeu le calcul par transformées de Laplace; on sait que pour obtenir ces dernières il suffit de remplacer $\omega$ par $p/j$ dans les spectres de Fourier. Nous obtenons ainsi dans le cas de $s(t)$ signal unité de Heaviside :

$$u_1(t) = \frac{1}{G}\,\frac{2Q_1}{1 - Q_1^2}\left[\frac{1}{2Q} + e^{-\frac{t}{2Q}}\left(-\frac{1}{2Q}\,\mathrm{ch}\,\frac{Q_1}{2Q}t + \frac{1 - Q_1 - Q_1^2}{Q_1^2}\,\mathrm{sh}\,\frac{Q_1}{2Q}t\right)\right],$$
$$u_2(t) = \frac{1}{G}\,\frac{2Q_1}{1 - Q_1^2}\left[-1 + e^{-\frac{t}{2Q}}\left(\mathrm{ch}\,\frac{Q_1}{2Q}t - \frac{1}{Q_1}\,\mathrm{sh}\,\frac{Q_1}{2Q}t\right)\right],$$

la figure correspondant aux valeurs numériques suivantes :

$$C + C_0 = 25\ \mathrm{pF},\qquad C_1 = 5.10^{-2}\ \mathrm{pF},\qquad G = 10^{-4}\ \Omega^{-1};$$
$$\frac{\omega_0}{2\pi} = 0{,}28.10^9\ \mathrm{Hz},\qquad B = \frac{\omega_0}{2\pi Q} = 0{,}64.10^6\ \mathrm{Hz}.$$

Les réponses à des impulsions rectangulaires s'en déduiraient immédiatement.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) S. Bloom, K. K. N. Chang, *R. C. A. Rev.*, 18, 1957, p. 578-593.
(2) H. E. Rove, *Proc. Inst. Rad. Engrs*, 46, 1958, p. 850-860.
(3) D. Leenov, *Bell Syst. Techn. J.*, 37, 1958, p. 989-1008.

*(Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,*
B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.)*

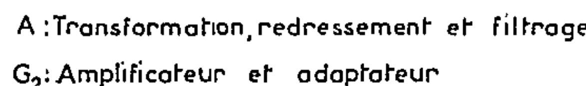
ÉLECTRONIQUE. — *Sur la réalisation d'une alimentation à courant continu à grande stabilité et à large bande de tension de sortie.* Note (*) de MM. **Georges Giralt** et **Jean Lagasse**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs exposent le principe de fonctionnement d'une alimentation stabilisée à large bande de tension de sortie comportant deux chaînes de réaction. Ils déduisent des fonctions de transfert les principales propriétés du dispositif.

La plupart des alimentations stabilisées de bonnes performances réalisées en pratique sont des systèmes à contre-réaction fonctionnant en régulateurs, la tension de sortie étant asservie à celle d'une source de tension $V_r$ choisie comme élément de référence.

Le schéma bloc général d'un tel système dans le cas d'un régulateur du type série, est représenté sur la figure 1.

— Figure 1 —




— Figure 2 —

— Figure 3 —

En principe, on a la possibilité, en déplaçant le curseur C du potentiomètre de modifier la tension stabilisée $V_s$ à la sortie. On conçoit cependant qu'un inconvénient majeur s'oppose à l'utilisation de ce dispositif dans le cas où l'on désire que ces modifications soient effectuées dans de larges limites. En effet, toutes les variations de cette tension de sortie se retrouveraient aux bornes du dispositif régulateur série qui fonctionnerait alors dans des conditions très défavorables. Il en est d'ailleurs de même dans le cas où la tension de sortie étant fixe et de valeur élevée, la tension d'entrée du secteur $V_e$ présente des fluctuations d'amplitude importante.

Dans ces conditions, nous avons été conduits à proposer ([1]) et à réaliser un type nouveau d'alimentation stabilisée à large bande de tension de sortie conservant malgré tout un haut degré de stabilité et ne présentant plus les inconvénients précédents.

Ce nouveau type d'alimentation dont le schéma bloc est représenté sur la figure 2 diffère en fait du précédent par l'adjonction d'une deuxième

chaîne de régulation dont le rôle est de réduire dans une très large mesure les variations de tension aux bornes du régulateur série.

A cet effet, la différence de potentiel $v$ est comparée, en permanence, à la tension d'une deuxième source de référence $V_{r_2}$. L'écart ainsi obtenu convenablement amplifié et adapté agit soit sur les organes de transformation de la tension alternative du réseau, soit sur les organes de redressement de celle-ci, afin de régler la tension continue en amont du régulateur série à une valeur choisie, très voisine de $V_s + V_{r_2}$, compte tenu des dimensions du régulateur série.

Une troisième chaîne qui peut être toujours extrêmement simple, directement commandée par la position du curseur C du potentiomètre peut être adjointe avec intérêt au dispositif, les performances dynamiques de la seconde chaîne de réaction pouvant être alors sensiblement améliorées.

Lorsqu'on examine le fonctionnement de l'ensemble il ressort que la seconde boucle de régulation peut avoir une très faible bande passante et une faible précision. En effet, un régulateur $R_1$ (pentode, triodes, transistors, etc.) dimensionné pour supporter en régime permanent la puissance maximum $(V_{r_2} + \varepsilon_2)I_s$, $\varepsilon_2$ étant l'écart statique maximal résultant du manque de précision, peut supporter une puissance de pointe bien plus élevée $(V_{r_2} + \varepsilon_{2_M})\, I_s$ pendant un temps dépendant de sa constitution mais toujours compatible avec une bande passante de quelques hertz. ($\varepsilon_{2_M}$ étant l'écart dynamique maximal prévisible.)

Ainsi, la deuxième chaîne de réaction peut être constituée d'une façon simple et comporter notamment un élément de contrôle de puissance agissant directement en alternatif. Cette solution peut améliorer sensiblement le rendement du stabilisateur qui peut dépasser 80 %, ce qui constitue un avantage non négligeable pour les alimentations de puissance élevée.

En admettant que le dispositif se comporte comme un système linéaire, on peut, par la simple considération de la figure 3, déterminer les diverses fonctions de transfert qui caractérisent son fonctionnement, dans le cas où l'on suppose qu'une impédance de valeur infinie est branchée aux bornes de sortie.

On obtient ainsi, en l'absence de perturbation :

$$(1) \qquad \frac{V_s}{V_{r_1}} = \frac{G_1(1 + G_2)}{1 + HG_1(1 + G_2)},$$

$$(2) \qquad \frac{V}{V_{r_2} + V_s} = \frac{G_2}{1 + G_2}.$$

Les coefficients de régulation amont et aval qui tiendront compte des perturbations $\Delta V_e$ ou $\Delta I_s$ sont, de leur côté :

$$(3) \qquad \frac{\Delta V_s}{\Delta V_e} = \frac{1}{1 + HG_1(1 + G_2)},$$

$$(4) \qquad -\frac{\Delta V_s}{\Delta I_s} = \frac{R}{1 + HG_1(1 + G_2)}.$$

R étant la résistance de sortie $\Delta V_s/\Delta I_s$ en l'absence de régulation. Les relations (1) et (2) définissent notamment les conditions de stabilité de l'asservissement, alors que les relations (3) et (4) permettent de déduire que les performances du dispositif résulteront presque exclusivement de la première boucle de réaction.

En effet, l'influence de la deuxième boucle de gain $G_2$ ne se fait sentir que pour les très faibles fréquences, alors que seule la première boucle de gain $G_1$ interviendra dès que les perturbations atteindront des fréquences de quelques dizaines de hertz. C'est, en particulier, le cas pour les perturbations dues aux variations de température pour lesquelles seules les propriétés de la première chaîne entreront en ligne de compte. Une précédente Note [2] a décrit les moyens propres à la résolution de ce problème.

Pour concrétiser les avantages du dispositif que nous venons brièvement de décrire, nous indiquons ci-dessous les caractéristiques des principaux éléments utilisés pour la réalisation d'une alimentation 1000 à 3000 V et de débit variable de 0 à 300 mA (puissance maximum, 900 W).

— Puissance du régulateur série à transistors : 36 W, trois transistors THP 47 montés en série.

— Détecteur d'écart et amplificateur ($G_1$) à transistors.

— Références $V_{r_1}$ et $V_{r_2}$: diodes Zéner 13 Z 4.

— action de la deuxième chaîne sur les éléments redresseurs (thyratrons à vapeur de mercure PL 5557).

— Encombrement de l'alimentation 55 × 60 × 23 cm.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) J. Lagasse, G. Giralt et E. Cassignol, Brevet d'invention C. N. R. S., n° P. V. 797.163.

(2) G. Giralt, J. Cl. Polisset, P. Chausson et E. Cassignol, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 659.

*(Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E. N. S. E. E. H. T., 4, boulevard Riquet, Toulouse.)*

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Contraste de défocalisation en éclairage cohérent, cas d'un objet périodique en microscopie électronique.* Note (*) de Mme MONIQUE FAGOT et M. CHARLES FERT, transmise par M. Gaston Dupouy.

L'observation des figures de défocalisation obtenues avec un objet périodique montre l'importance de la partie cohérente du faisceau transmis par l'objet, et permet de vérifier quantitativement certaines conséquences de la théorie de la formation de l'image en microscopie électronique.

Les théories de la formation de l'image en microscopie électronique distinguent, dans le faisceau transmis par l'objet :

— la partie incohérente, correspondant à des électrons localisés par un choc;

— la partie cohérente, susceptible d'interférence avec l'onde directe.

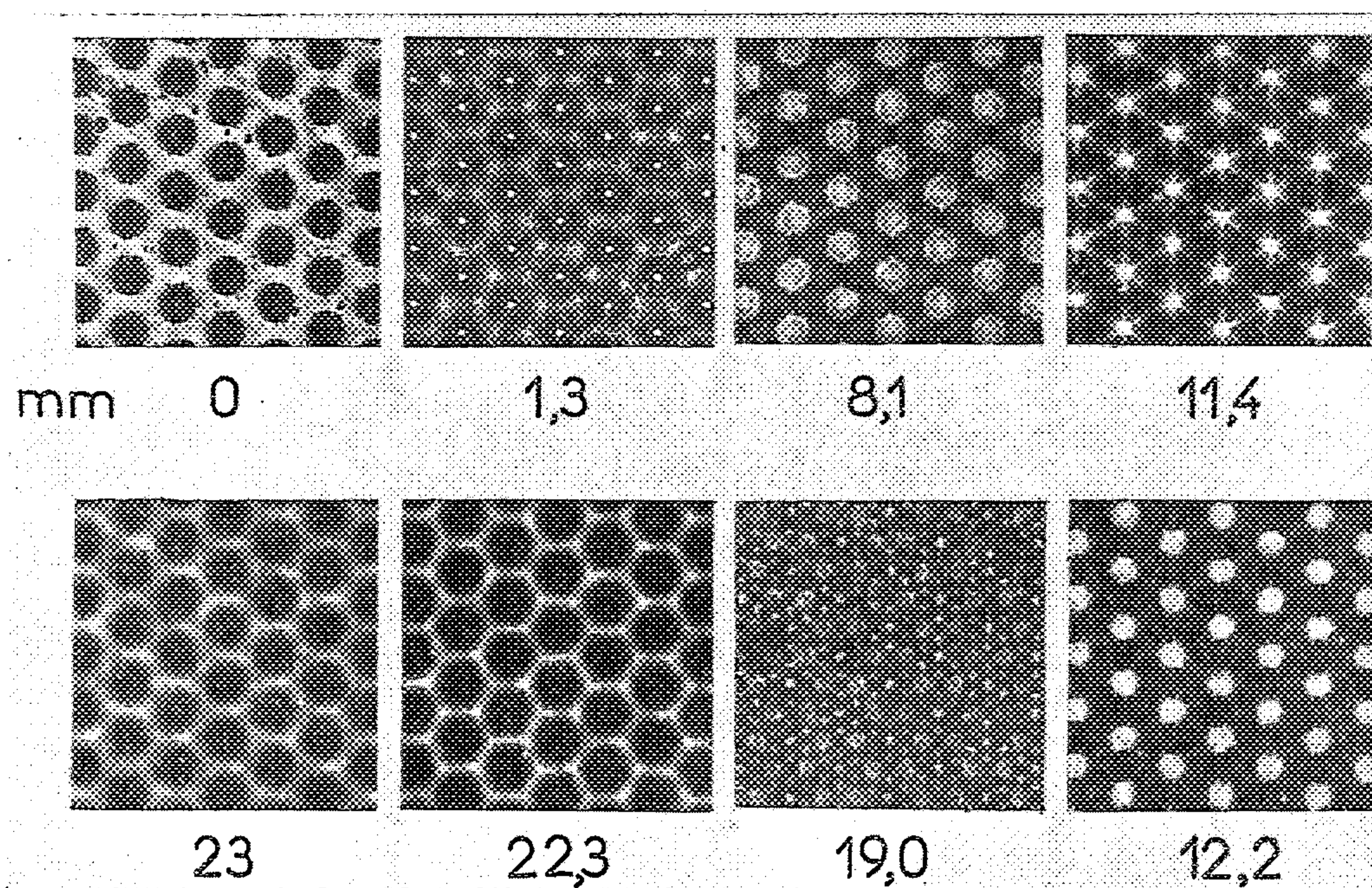



Fig. 1. — Figure de défocalisation d'un objet périodique en microscopie optique. L'objet a été obtenu par photographie d'un réseau de disques noirs. La période du réseau examiné est $x = 91\ \mu$. Longueur d'onde utilisée : $\lambda = 5\ 461$ Å. $1{,}5\ x^2/\lambda = 23$ mm.

Pour des objets minces, qui sont les seuls utilisables en microscopie électronique si l'on désire obtenir un bon pouvoir de résolution, la partie cohérente joue un rôle prépondérant dans la formation de l'image, et explique le contraste pour des détails fins, correspondant à des distances comparables à la limite de résolution.

Nous en présentons une preuve expérimentale, sur l'exemple d'un objet

biologique, en faisant appel aux phénomènes de contraste par défocalisation.

*Contraste de défocalisation : cas d'un objet périodique en lumière cohérente.* — Si un objet plan périodique, de phase ou d'amplitude, est examiné à l'aide d'un microscope *optique*, en éclairage cohérent, on obtient une image correcte pour une bonne mise au point, et une ouverture suffisante de l'objectif. Un défaut de mise au point fait apparaître une figure de défocalisation qui dépend de la structure de chaque nœud de l'objet, et de la répartition de ces nœuds. Pour un objet périodique à une dimension, ou un objet à maille carrée, de période $x$, la figure est la même pour deux défocalisations $z_1$, $z_2$ telles que $z_2 - z_1 = 2\,x^2/\lambda$ ($\lambda$, longueur d'onde de la lumière utilisée). En particulier, si $z_1$ correspond à la mise au point, on retrouve une image semblable à l'objet pour une défocalisation $z_2 = k.2x^2/\lambda$ ($k = \pm$ 1, 2, 3, ...). Un flou par défaut de cohérence apparaît progressivement lorsque la défocalisation augmente. Pour un objet à deux dimensions correspondant à un assemblage compact de disques (*fig.* 1), la période est $\Delta z = 1{,}5\,x^2/\lambda$ si $x$ est la distance entre deux nœuds. La théorie et l'expérience sont en accord, et ces résultats montrent clairement la validité de la théorie ondulatoire de la formation de l'image en optique.

*Contraste de défocalisation en optique électronique.* — Nous avons répété la même expérience en microscopie électronique, et retrouvé le même phénomène.

L'objet que nous avons utilisé est une coupe biologique relativement épaisse; P. Favard et Mlle N. Carasso [1] ont montré qu'il existait, dans les cellules des œufs de Planorbe, des amas de grains (vitellines) disposés régulièrement à la manière des atomes dans un réseau cristallin (*fig.* 2, O $\mu$).

Sur une coupe, chaque grain se présente sous la forme d'un disque sombre de 50 à 60 Å de diamètre. Un grain *isolé* donne une figure de diffraction à centre blanc ou à centre noir suivant qu'on augmente ou qu'on diminue l'excitation de l'objectif à partir de la mise au point : la figure 2 correspond à une augmentation du courant dans l'objectif à partir de la mise au point (surfocalisation).

Dans les zones de la coupe où la structure est très régulière, les grains sont organisés suivant un réseau plan de même type que celui de la figure 1, la distance entre deux grains étant de l'ordre de 80 à 90 Å. La période $1{,}5\,x^2/\lambda$ varie de 25 à 33 $\mu$ pour une accélération de 100 kV ($\lambda = 0{,}037$ Å).

L'expérience confirme la théorie ondulatoire si le faisceau qui éclaire l'objet est rendu suffisamment cohérent. Pour un angle d'illumination $2\alpha = 10^{-4}$ rad, la largeur de cohérence dans le plan de l'objet, $\lambda/2\alpha$, est égale à 370 Å et couvre plusieurs périodes, tandis que l'éclairement de l'image permet encore de travailler avec un grandissement égal ou supérieur à 40 000. Les défocalisations sont calculées d'après la mesure de la variation

du courant dans l'objectif à partir de la valeur correspondant à la mise au point.

La figure 2 montre les aspects observés. Pour une défocalisation moyenne, les grains apparaissent comme des disques blancs sur un fond sombre

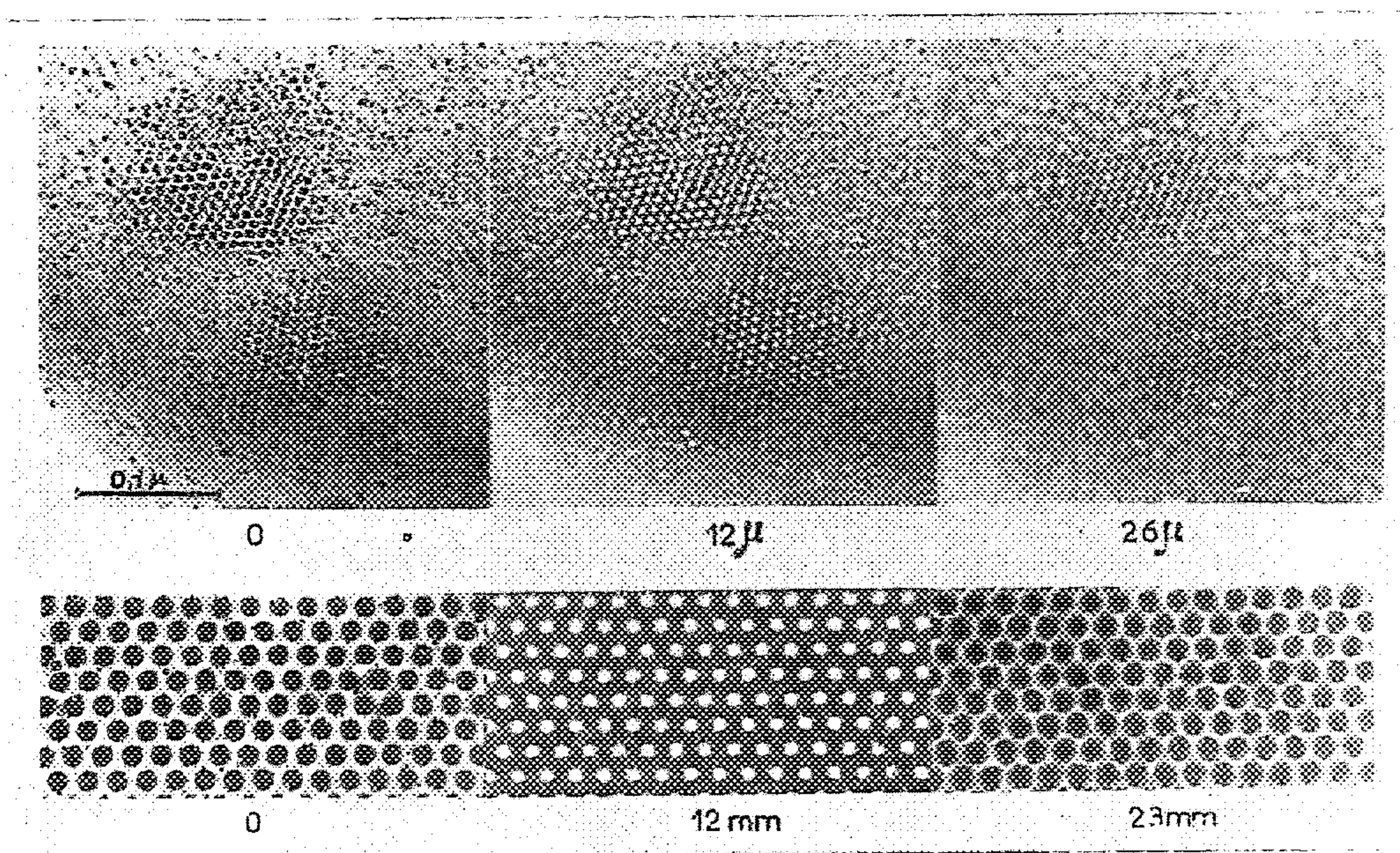



Fig. 2. — Figures de défocalisation d'un réseau de grains de vitellines en microscopie électronique et aspects correspondants en microscopie optique.

(inversion de contraste) et l'on retrouve l'aspect de la mise au point pour une *défocalisation indépendante de l'ouverture du faisceau incident* et égale à la valeur théorique donnée ci-dessus. Pour des défocalisations intermédiaires, les figures montrent moins de détails qu'en optique, à cause de la moindre définition des grains. Cependant, quelques photographies rappellent certaines figures caractéristiques obtenues en optique.

Un article détaillé présentera une analyse plus complète de ces expériences.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) P. Favard et N. Carasso, *Archives d'Anatomie Microscopique et de Morphologie expérimentale*, 47, 1958, p. 121-234. M^lle N. Carasso et M. P. Favard ont bien voulu nous confier les coupes que nous avons utilisées pour cette étude.

*(Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.)*

OPTIQUE INSTRUMENTALE. — *Étude de la précision des pointés longitudinaux.* Note (*) de M^lle **Odette Dupuy**, présentée par M. Armand de Gramont.

Les pointés longitudinaux effectués par un viseur ou un microscope montrent que la précision semble uniquement limitée par les phénomènes de diffraction et le seuil de contraste perceptible par la rétine, lorsque les diamètres de l'anneau oculaire sont compris entre 0,5 et 1 mm. Pour les pupilles d'un diamètre supérieur à 2 mm la précision semble limitée par les microfluctuations d'accommodation de l'œil.

Nous nous sommes proposé d'étudier la précision des pointés longitudinaux dans les instruments visuels en fonction du diamètre de la pupille. Appliquons à un instrument de pointés parfait (les surfaces d'onde étant sphériques) formé d'un objectif et d'un oculaire, la relation d'Herschel :

$$2n\sin^2\frac{\alpha}{2}\,dx = 2n'\sin^2\frac{\alpha'}{2}\,dx', \tag{1}$$

où $n$, $\alpha$, $dx$, sont des quantités relatives au milieu objet ($n$, indice du milieu objet; $\alpha$, angle sous lequel on voit le rayon de la pupille d'entrée depuis un point de l'objet sur l'axe de l'instrument; $dx$, petit déplacement de l'objet suivant cet axe) et $n'$, $\alpha'$, $dx'$, les quantités analogues relatives au milieu image.

L'image observée par l'œil dans l'instrument étant très loin de la pupille de sortie, $\alpha'$ est très petit et l'on peut écrire

$$4n\sin^2\frac{\alpha}{2}\,dx = n'\alpha'^2\,dx' = -\,n'\frac{\omega^2\,d\varpi'}{4}, \tag{2}$$

en appelant $\omega$ le diamètre de la pupille de sortie (ou de la pupille de l'œil si celle-ci est plus petite que l'anneau oculaire), $\alpha$ et $\alpha'$ les ouvertures objet et image correspondant à la pupille $\omega$, et $d\varpi'$ la précision des pointés longitudinaux dans le milieu image, exprimée en dioptries.

En fonction de l'écart $\Delta$ des deux surfaces d'onde sphériques arrivant sur la pupille de l'œil et correspondant au déplacement $dx'$ de l'image observée par l'œil, la quantité $\omega^2 d\varpi'$ s'exprime par la relation

$$\omega^2\,d\varpi' = -\,8\,\Delta. \tag{3}$$

Nous avons étudié expérimentalement les variations de la quantité $\omega^2 d\varpi'$ en fonction du diamètre pupillaire $\omega$, par deux méthodes différentes. Dans les deux méthodes, les observateurs ont opéré en lumière totalement incohérente, à éclairement rétinien constant, pour une luminance du fond éclairé de 100 nits environ, en prenant comme objet un fil noir. Les observateurs recherchent la meilleure netteté, et font le pointé en déplaçant le fil longitudinalement pour amener son image dans le plan d'un autre fil, perpendiculaire au fil mobile, de même diamètre, servant de repère d'accommodation.

*Première méthode.* — Le repère d'accommodation est l'image d'un fil formé au foyer objet d'un objectif utilisé comme une loupe, c'est-à-dire que l'œil est en son foyer image. La pupille de l'œil est limitée par des diaphragmes dont le diamètre peut varier de 0,5 à 4 mm. Le fil mobile à pointer se déplace sur un banc étalonné en dioptries.

*Deuxième méthode.* — L'instrument de pointé est un microscope à grossissement variable. La variation du diamètre de l'anneau oculaire est obtenue par changement des oculaires. La relation (2) détermine la valeur de $\omega^2 d\varpi'$.

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus par un observateur ayant fait les mesures par les deux méthodes.

| | Première méthode. | | | Deuxième méthode. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\omega$(mm). | $\omega^2 d\varpi'$ ($\mu$). | $d\varpi'$ (dioptries). | $\Delta$ ($\lambda$). | $\omega^2 d\varpi'$ ($\mu$). | $d\varpi'$ (dioptries). | $\Delta$ ($\lambda$). |
| 0,25 | - | - | - | 0,294 | 4,7 | 1/14,9 |
| 0,35 | - | - | - | 0,283 | 2,3 | 1/15,4 |
| 0,5 | 0,208 | 0,83 | 1/21 | - | - | - |
| 0,6 | - | - | - | 0,272 | 0,76 | 1/16 |
| 0,76 | 0,250 | 0,43 | 1/17,6 | - | - | - |
| 0,9 | - | - | - | 0,272 | 0,34 | 1/16 |
| 1,0 | 0,201 | 0,21 | 1/21,8 | - | - | - |
| 1,2 | - | - | - | 0,345 | 0,24 | 1/12,7 |
| 1,6 | 0,427 | 0,17 | 1/10 | 0,474 | 0,19 | 1/9,2 |
| 1,9 | 0,487 | 0,12 | 1/9 | 0,504 | 0,14 | 1/8,7 |
| 2,7 | - | - | - | 0,932 | 0,13 | 1/4,7 |
| 3,0 | 0,918 | 0,10 | 1/4,8 | - | - | - |
| 4,0 | 1,35 | 0,08 | 1/3,25 | - | - | - |

D'après ce tableau on voit que les variations de $\omega^2 d\varpi'$ en fonction de $\omega$ sont semblables dans la partie commune ($\omega$ variant de 0,5 à 2,7 mm), les valeurs correspondant à la deuxième méthode étant un peu supérieures à celles correspondant à la première : la précision $d\varpi'$ est un peu moins bonne dans le cas où on utilise le microscope.

De ces mesures, ainsi que de celles effectuées par d'autres observateurs, on déduit que la quantité $\omega^2 d\varpi'$ est sensiblement constante et minimale dans l'intervalle de diamètre pupillaire 0,5 à 1 mm, et qu'elle croît pour les valeurs de $\omega$ extérieures à cet intervalle.

Examinons chacun de ces cas :

1° *Diamètres pupillaires compris entre* 0,5 *et* 1 mm. — L'écart des surfaces d'onde $\Delta$ est alors en moyenne de $\lambda/16$. La formule donnant la précision des pointés longitudinaux est alors

$$dx = \frac{\lambda}{16} \frac{1}{2n \sin^2 \frac{\alpha}{2}}. \tag{4}$$

La distribution des intensités le long de l'axe dans l'image d'une ligne calculée par Steel [1] permet d'évaluer la diminution relative de l'inten-

sité correspondant à la quantité mesurée $\omega^2 d\varpi'$. Elle est de 0,012, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur du seuil de contraste perceptible par la rétine dans le cas des fils.

On peut donc en conclure que, dans cet intervalle de diamètre pupillaire, l'œil se comporte comme un instrument parfait, et que tout se passe comme si la précision des pointés longitudinaux était limitée uniquement par les phénomènes de diffraction et le seuil de contraste perceptible par la rétine.

2° *Diamètres pupillaires inférieurs à* 0,5 mm. — L'œil est toujours optiquement parfait, mais le seuil de contraste perceptible par la rétine augmente pour les très petites pupilles en raison de l'augmentation de la tache de diffraction par rapport aux dimensions des éléments sensibles de la rétine et de la présence des images entoptiques (2).

Remarquons que les mesures ne sont valables pour un observateur donné, que tant que $d\varpi'$ est inférieur à la valeur de son amplitude d'accommodation. C'est pourquoi les résultats donnés dans le tableau s'arrêtent à la pupille de 0,25 mm.

3° *Diamètres pupillaires supérieurs à* 2 mm. — Pour tous les observateurs normaux qui ont fait les mesures on remarque que $d\varpi'$ tend vers la même valeur, 0,08 dioptrie en moyenne, lorsque la pupille croît jusqu'à 4 mm.

Or, la mesure des microfluctuations d'accommodation de l'œil faite par ailleurs, pour un sujet ayant une vue normale, donne pour valeur moyenne de celle-ci 0,07 dioptrie, pour une accommodation de 0 dioptrie. On peut donc penser que pour les pupilles naturelles la précision des pointés longitudinaux est limitée par les microfluctuations d'accommodation de l'œil. Cette hypothèse serait confirmée par le cas d'un de nos observateurs qui, ayant une précision de pointés moins bonne, 0,13 dioptrie, a des microfluctuations d'accommodation également plus fortes que la plupart des observateurs, de l'ordre de 0,15 dioptrie pour le méridien horizontal.

Nous avons remarqué que les mesures faites sur des fils de diamètres variés montrent que, dans une large mesure, les résultats sont indépendants du diamètre du fil.

On ne peut donc espérer une amélioration de la précision des pointés longitudinaux par l'appréciation visuelle de la netteté, puisque celle-ci semble limitée par des facteurs physiologiques.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) *Revue d'Optique*, 31, n° 7, 1952, p. 337.

(2) A. Arnulf et O. Dupuy, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 244.

PHOTOGRAPHIE — *Application de la notion de cohérence partielle à la théorie du microdensitomètre : pouvoir de résolution.* Note de M. **Pierre Vernier**, présentée par M. André Danjon.

On montre que la notion de cohérence partielle est nécessaire pour donner une théorie rigoureuse des effets qui se produisent sur le contour du spot explorateur d'un densitomètre. On définit les influences du condenseur et de l'objectif sur ces effets.

Un microdensitomètre est un appareil destiné à mesurer la densité, ou ce qui est équivalent, la transparence d'une petite surface S de plaque photographique. Il comprend une source de lumière qui éclaire un diaphragme O, un condenseur qui projette l'image de O sur la plaque, un objectif qui projette l'image de la plaque sur un diaphragme O'. Un organe sensible (cellule photoélectrique) est placé sur le trajet du faisceau lumineux sortant de O'. Les ouvertures de O et O' sont conjuguées de S, mais dans certains appareils simplifiés, l'un de ces diaphragmes peut être absent. Au sens habituel de ce mot, la transparence de la plaque est proportionnelle à la réponse R de l'organe sensible.

Cette transparence ne dépend pas seulement des propriétés de la plaque dans la surface S à mesurer. Elle dépend aussi :

1° des caractéristiques optiques du densitomètre;

2° des propriétés de la plaque au voisinage du contour de S, en raison du pouvoir de résolution fini du densitomètre.

Nous supposerons qu'on peut négliger le caractère vectoriel de la vibration lumineuse et que la plaque est assimilable à une lame à faces parallèles surmontée d'un écran d'épaisseur négligeable. De la sorte, on peut définir en chaque point P de cet écran, un coefficient de transmission de l'amplitude $t(P)$. On peut appeler coefficient local de transmission de l'intensité : $f(P) = t(P)\, t^*(P)$, $t^*(P)$ désignant la quantité conjuguée de $t(P)$.

Nous avons eu l'occasion de préciser comment la réponse R dépend des caractéristiques du microdensitomètre (1), quand :

1° $t(P)$ ne prend que les valeurs 0 et 1, ce qui entraîne $t(P) \equiv f(P)$;

2° les effets produits sur le contour de S par le pouvoir de résolution fini du densitomètre, sont négligeables.

Nous nous proposons, ici, de lever ces deux restrictions. Les résultats que nous trouvons sont, sauf indication contraire, applicables au cas où $t(P)$ prend des valeurs complexes.

Pour une position donnée du microdensitomètre par rapport à la plaque, R peut s'exprimer à l'aide de $t(P)$ et des fonctions suivantes, qui ne dépendent que du densitomètre :

I (P), éclairement produit par la source au point P;

$\Gamma(P_1, P_2)$, degré de cohérence des lumières reçues par les points $P_1$ et $P_2$;

$I'(P)$, éclairement que recevrait la plaque au point P, de la source que constituerait l'organe sensible si sa luminance en chaque point était égale à sa sensibilité;

$\Gamma'(P_1, P_2)$, degré de cohérence des lumières envoyées par cette source en $P_1$ et $P_2$.

Pour simplifier les expressions, nous poserons

$$\Phi(P) = \sqrt{I(P)\,I'(P)},$$
$$\Delta(P_1, P_2) = \Gamma(P_1, P_2)\,\Gamma'(P_1, P_2).$$

En général, $\Gamma$, $\Gamma'$, et par conséquent $\Delta$, ne dépendent que de la distance $r = P_1P_2$.

Nous avons démontré la formule

$$(1) \qquad R = \iiiint_{P_1, P_2} \Phi(P_1)\,\Phi(P_2)\,\Delta(P_1, P_2)\,t(P_1)\,t^*(P_2)\,dP_1\,dP_2,$$

$dP_i$ désigne l'élément de surface associé au point $P_i$.

Quand le densitomètre est bien au point, la fonction $\Phi$ (P) est constante pour tous les points P intérieurs à S et nulle pour tous les points P extérieurs à S, sauf si P est très voisin du contour de S. Si P traverse le contour de S, $\Phi$ passe d'une façon continue de sa valeur maximale à la valeur o. La rapidité avec laquelle s'effectue cette transition dépend des pouvoirs séparateurs de l'objectif et du condenseur.

D'après la formule (1), $\Phi(P)$ définit comment la réponse R du densitomètre dépend des propriétés de la plaque en dehors de la surface S à mesurer. $\Phi(P)$ peut donc servir à définir le pouvoir séparateur du densitomètre. Les deux diaphragmes O et O' interviennent conjointement et symétriquement, par l'intermédiaire du condenseur et de l'objectif, pour définir physiquement la surface S. On peut prévoir une meilleure définition avec deux diaphragmes qu'avec un seul.

Contrairement à ce qu'on admet souvent, en général, la réponse R n'est pas, à un facteur constant près, une moyenne pondérée du coefficient de transmission de l'intensité $f$ (P), pour les points se trouvant sur la surface S et dans le voisinage. On peut toutefois admettre que c'est là une bonne approximation, si $t$ (P) a une probabilité voisine de 1 de rester constant dans le domaine où $\Delta$ (P, P') n'est pas négligeable devant 1, P' étant un point pris au hasard sur la plaque. Cette condition est satisfaite si le grain de la plaque est largement résolu par l'objectif ou par le condenseur. Nous avons trouvé, en effet, sous cette condition

$$(2) \qquad R = \iint_P K(P)\,f(P)\,dP,$$

en posant

$$(3) \qquad K(P) = \iint_{P_1} \Phi(P)\,\Phi(P_1)\,\Delta(P, P_1)\,dP_1.$$

La formule (3) montre que, même dans cette dernière hypothèse, la réponse du densitomètre ne peut être calculée sans faire intervenir le degré de cohérence de la lumière reçue par deux points de la plaque. Toutefois K (P) diffère peu du produit I (P) I′ (P), surtout si la limite de résolution du densitomètre n'est pas fixée par la diffraction.

La détermination de I (P) et I′ (P), d'où l'on peut tirer Φ(P) est celle de la répartition de l'éclairement dans l'image connaissant la répartition de la luminance dans les objets O et O′.

I (P) peut être calculé comme si O était une source de lumière, lorsque d'un point de ce diaphragme, on voit la source sous un angle suffisant [2].

I′ (P) peut être calculé comme si O′ était une source de lumière uniforme, lorsque l'organe sensible mesure le flux total sortant de O′. La méthode la plus efficace pour réaliser cette condition est de placer cet organe dans la pupille de sortie de l'appareil, qui est en général, assez petite pour que la sensibilité soit uniforme dans tout le domaine utile.

(1) P. VERNIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1527; *Bull. Astron.*, 22, 1959, p. 92-102.

(2) A. BLANC-LAPIERRE et P. DUMONTET, *Revue d'Optique*, 34, 1955, p. 1; H. H. HOPKINS, *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, 1957, p. 508.

(*Faculté des Sciences, Dijon.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur le parallélisme existant entre l'ionisation et les scintillations des cristaux de sels de quinine et de quinidine par l'hydratation et la déshydratation.* Note (*) de M^lle **Draguitza M. Kiritch** et M. **Dragolioub K. Yovanovitch**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans un travail antérieur ([1]) l'un de nous a pu observer par un grossissement approprié que la luminescence (accompagnée par le phénomène d'ionisation) consiste en scintillations nombreuses qui donnent, à l'œil nu, l'apparence d'une lumière continue.

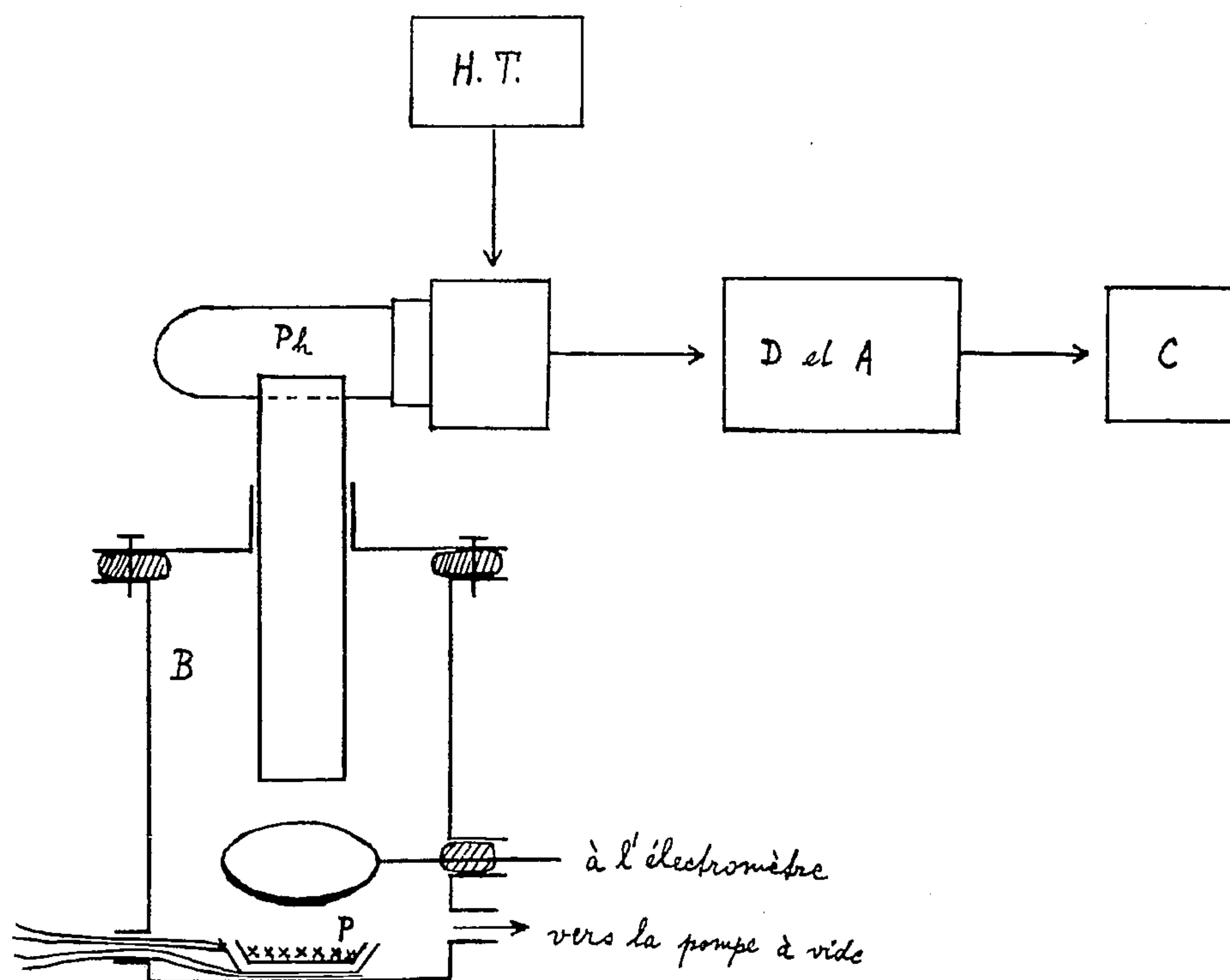



Fig. 1.

B, chambre d'ionisation; Ph, photomultiplicateur; H. T., haute tension nécessaire pour le fonctionnement du Ph; D et A, discriminateur et amplificateur; C, compteur; P, préparation, chauffée par voie électrique, la température est mesurée par le couple thermoélectrique.

Pour approfondir ce fait nous avons construit l'appareillage en utilisant un compteur basé sur le photomultiplicateur 1P21 (RCA) répondant aux longueurs d'onde de 4 000 ± 500 Å. La préparation de cristaux est placée au fond de la chambre d'ionisation et la lumière des scintillations sont transmises par le bâton de plexiglass jusqu'à un photomultiplicateur Ph (*fig.* 1).

En supposant que le phénomène est produit par le départ des ions d'eau $(\overset{+}{O}H_3 + \overset{-}{O}H)$ qui servent pour joindre les microcristaux (déshydratation), il se produit une décharge électrique qui donne le spectre lumineux accompagné par le spectre ultraviolet ionisant. Le même se produit quand

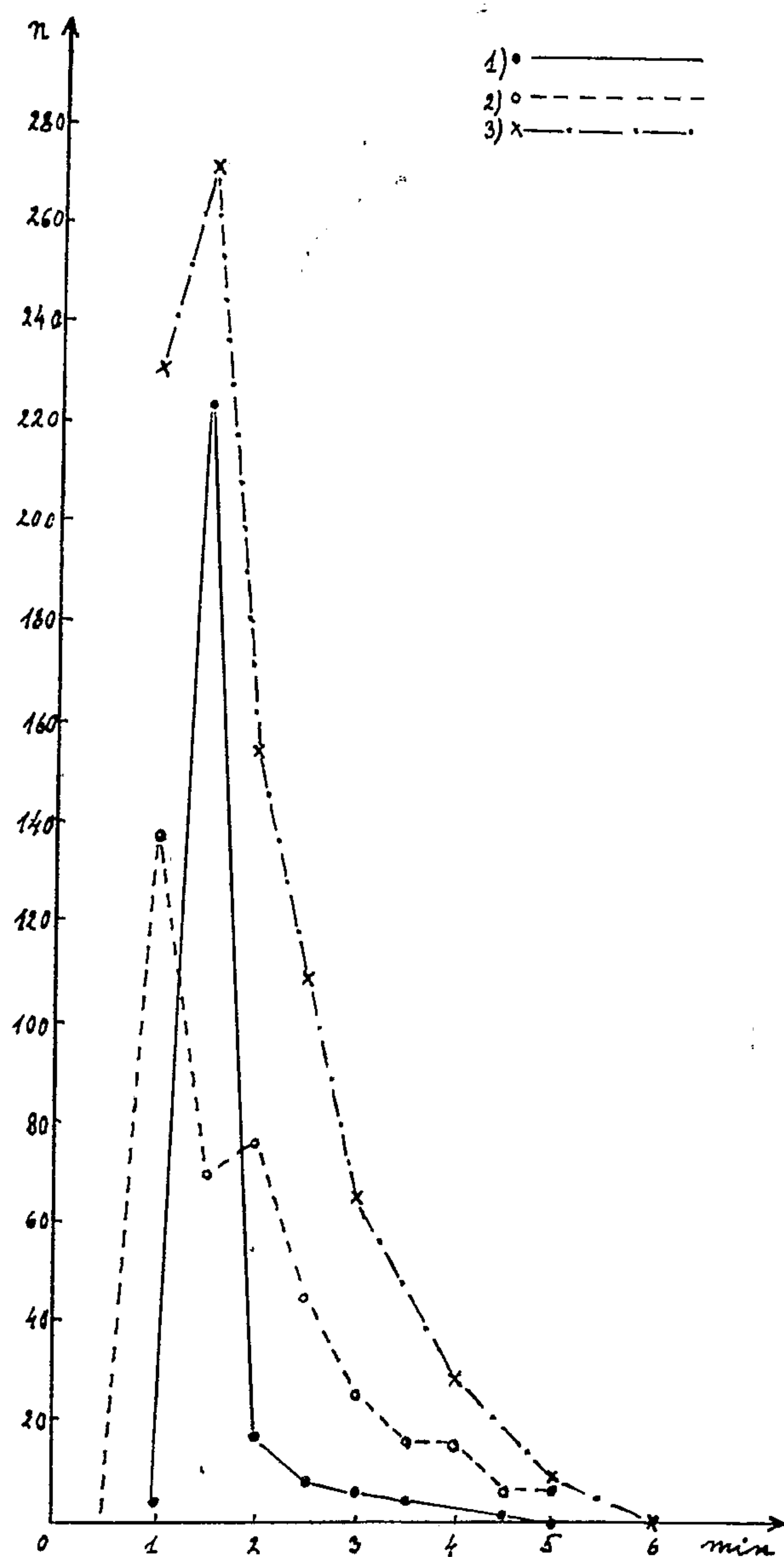



Fig. 2.

les ions $\overset{+}{O}H_3 + \overset{-}{O}H$ s'intercalent au contraire entre les microcristaux (hydratation).

Par le discriminateur on peut distinguer les scintillations provenant de cristaux plus grands et plus petits.

La figure 2 présente trois courbes : (1, pour le sulfate de quinine; 2, pour

le tartrate de quinidine et 3, pour la quinine phénylglycine), qui représenteront le nombre des scintillations en fonction du temps. Les scintillations et l'ionisation commencent et cessent en même temps.

Les expériences montrent que l'ionisation et les scintillations augmentent si l'on pulvérise les grands cristaux. On a observé les scintillations pendant la cristallisation de ces sels à partir de la solution aqueuse.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) D. Kiritch, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1287.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sections efficaces des isotopes* 206 *à* 211 *de l'astate produits par réactions secondaires* ($\alpha$, $xn$), *lors du bombardement du bismuth par des protons de* 150 MeV. Note de MM. **Marc Lefort**, **Gabriel Simonoff** et **Xavier Tarrago**, présentée par M. Francis Perrin.

Étude radiochimique de la production de différents isotopes de l'astate par bombardement du bismuth par des protons de 150 MeV. D'après les sections efficaces mesurées, qui correspondent à des réactions secondaires ($\alpha$, $xn$), on a calculé que la section efficace de formation de particules $\alpha$ de plus de 20 MeV était de 70 mbarns.

Parmi les fragments projetés à la suite des interactions de protons incidents de grande énergie avec des noyaux cibles, certains disposent d'une énergie suffisante pour provoquer à leur tour des réactions de spallation qu'on qualifie de secondaires. Lorsque la particule projetée est un hélion, on obtient un noyau composé secondaire de nombre atomique de deux unités supérieur à celui du noyau cible. Le nombre de neutrons évaporés dépend de l'énergie d'excitation et, par conséquent, de l'énergie de la particule $\alpha$. Il est donc intéressant de mesurer les sections efficaces des réactions ($\alpha$, $xn$), car ceci permet de calculer la distribution en énergie et la section efficace de formation des particules $\alpha$. La mise en évidence par voie radiochimique de nuclides de nombre atomique $Z + 2$ dans une cible d'élément Z est relativement délicate parce que les sections efficaces des réactions secondaires sont plusieurs milliers de fois plus faibles que celles des réactions ($p$, $xn$). L'irradiation de $^{209}$Bi est toutefois particulièrement propice à ces recherches car la plupart des isotopes de l'astate formés sont émetteurs $\alpha$ et la confusion avec les plomb ou polonium de masse inférieure à 210 est impossible.

Templeton et Perlmann [1] ont observé la présence d'astate 211 dans les cibles de bismuth bombardées par deutons, et plus récemment Kurchatov et al. [2] ont mesuré les sections efficaces de formation des isotopes 210 et 211 de l'astate dans le bismuth soumis à des protons de 180 et 480 MeV. Nous avons mesuré les sections efficaces des quatre isotopes 206, 208, 210 et 211 de l'astate pour des protons de 150 MeV. Les cibles de bismuth métallique spectrographiquement pur étaient constituées d'empilement de feuilles de 0,1 mm d'épaisseur et irradiées par le faisceau externe du synchrocyclotron d'Orsay. Les détails relatifs à la préparation des feuilles de bismuth fondu et au calcul de l'épaisseur nécessaire pour le ralentissement des rayons $\alpha$ secondaires seront donnés par ailleurs [3]. Les sections efficaces absolues ont été déterminées en utilisant la production de sodium 24 dans des moniteurs d'aluminium comme on l'a déjà indiqué au cours d'un autre travail [4].

1. *Séparation chimique et détermination des isotopes de l'astate.* — L'astate est séparé du bismuth, du polonium et du plomb en ajoutant du tellure

comme entraîneur et en réduisant par $SO_2$. Le tellure est ensuite précipité en milieu basique par le chlorure stanneux et le dépôt spontané de l'astate sur une lame d'argent fournit une source très pure sans polonium.

L'analyse des énergies des raies α et de la décroissance a été faite avec une chambre d'ionisation à collection électronique et un sélecteur d'amplitudes à 100 canaux. L'astate 211 est identifié par son rayonnement α (5,86 MeV, 40,9 %) et par celui du polonium 211 (7,44 MeV) issu de sa désintégration par capture électronique. L'astate 210 est mesuré grâce au polonium 210 accumulé après la séparation. L'isotope 208 de période 6,3 h conduit à $^{208}$Po émetteur α de 2,93 ans de période. L'isotope 206 forme $^{206}$Po par capture. Ce dernier nuclide se désintègre partiellement par émission α avec une période totale de 9 jours. La valeur la plus probable du rapport d'embranchement est de 5 % ± 1 selon Momyer et Hyde (5). Enfin, on a décelé $^{207}$At de période 1,8 h qui se désintègre par émission α pour 10 %. Le tableau suivant indique les résultats comparés à ceux de Kurchatov et al. (2) et à ceux de Metzger et Miller (6) sur la formation de thallium dans l'or.

| Énergie des protons (MeV). | Cible. | $(\sigma\alpha, 2n)$ (μ barns). | $(\sigma\alpha, 3n)$ (μ barns). | $\sigma(\alpha, 5n)$ (μ barns). | $\sigma(\alpha, 6n)$ (μ barns). | $\sigma(\alpha, 7n)$ (μ barns). | $\sigma(p, \alpha)$ calculée $\alpha \geqq 20$ MeV (m barns). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 (*).... | $^{209}$Bi | 5,0 ± 0,5 | 5,0 ± 0,5 | 1,2 | 0,5 | 0,5 | 70 ± 20 |
| 380 (6)... | $^{197}$Au | 22,5 ± 4,7 | 42 ± 8 | 17 ± 7 | 13,6 ± 0,9 | - | 300 |
| 480 (2)... | Bi | 63 | 20 | - | - | - | 500 à 700 |
| 460 (10).. | Bi et W | Mesure directe des particules α | | | | - | 150 à 160 |

(*) Présent travail.

2. *Section efficace de formation de fragments α.* — Le calcul de la section efficace de formation des fragments α et de leur répartition en énergie est possible à condition de connaître :

1° les fonctions d'excitation des réactions (α, *xn*) correspondant à chaque isotope formé. Celles-ci ont été établies expérimentalement par Kelly et Segré (7) pour $^{209}$Bi (α, 2*n*) $^{211}$At et Bi ($^{209}$α, 3*n*) $^{210}$At;

2° la probabilité de réaction avec un noyau cible d'une particule α tout au long de son parcours;

3° la forme de distribution en énergie des fragments secondaires. Deutsch (8), puis Bailey (9) l'ont étudiée par mesure directe des énergies des rayons α émis pour des protons incidents de 340 et de 190 MeV. Nous avons obtenu à partir de ces trois étapes *une section efficace totale de production d'hélions de plus de* 20 MeV *égale à* 70 mbarns ± 20.

On peut la comparer à la valeur de 110 mbarns obtenue par Bailey pour les protrons de 190 MeV sur l'or. D'après Metzger et Miller on peut estimer à environ 300 mbarns cette section efficace pour les protons de 380 MeV. Les auteurs soviétiques trouvent un chiffre plus élevé de 500 à 700 mbarns pour 480 MeV.

La discussion de ces diverses données et le détail des calculs seront exposés par ailleurs (3).

Les résultats exposés ici montrent que même à une énergie relativement basse de 150 MeV, les réactions ($p$, $\alpha$) ont une importance non négligeable. Si l'on admet 1,6 à 1,8 barn pour la section inélastique totale des protons sur le bismuth, la section de formation de fragments $\alpha$ de plus de 20 MeV correspond à 5 %. Il ne peut s'agir seulement d'un processus d'évaporation.

(1) *Abstracts, Amer. Chem. Soc.* (Portland), 55, 1948.
(2) Kurchatov, Mekhedov, Chistiakov, Kuznetsova, Borisova et Soloviev, *J. Expl. Theoret. Fiz.*, 35, 1958, p. 56.
(3) *Nuclear physics* (sous presse).
(4) Lefort, Simonoff et Tarrago, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 216.
(5) *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1, 1955, p. 274.
(6) *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 1125.
(7) *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 999.
(8) *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1110.
(9) *U. C. R. L.*, 1956, p. 3334.
(10) Perfilov et Ostroumov, *Akad. Nauk.*, 103, 1955, p. 227.

*(Laboratoire de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences, Orsay.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Une théorie phénoménologique de l'évolution isotherme des verres trempés.* Note (*) de M. **André Kovacs**, transmise par M. Gabriel Foëx.

On présente une théorie phénoménologique de la contraction isotherme des verres trempés. Cette contraction est un écoulement non newtonien du volume. En explicitant les termes de cet écoulement on est conduit à une expression qui ne contient que deux paramètres qui régissent aussi le comportement viscoélastique des liquides surfondus.

La température de transition vitreuse, $T_g$, sépare deux domaines : *a.* celui du *liquide surfondu*, $T > T_g(t_i)$, où les configurations moléculaires atteignent leur équilibre avant un temps $t_i$; et *b.* celui du *verre*, $T < T_g(t_i)$, où la réalisation de cet équilibre est plus longue que $t_i$. Le temps $t_i$ est défini par l'échelle expérimentale des temps.

Nous avons étudié précédemment ([1]) la variation isotherme et isobare du volume des verres en fonction du temps. Sans vouloir revenir sur les résultats de cette étude, nous analyserons ici d'un point de vue *phénoménologique* la contraction isotherme des verres trempés (à partir d'un état d'équilibre à $T_0 > T_g$), afin de relier les paramètres cinétiques de ce phénomène à ceux qui régissent le comportement viscoélastique des liquides surfondus.

*La viscosité de volume.* — Plusieurs auteurs ont montré que le retour des verres vers l'état d'équilibre peut être conçu comme un *écoulement de volume* produit par une pression interne effective, $\Delta P$, qui résulte de la trempe. Si la vitesse de contraction isotherme est suffisamment petite on peut admettre qu'elle est proportionnelle à $\Delta P$ et écrire

$$\frac{1}{v}\frac{dv}{dt} = \frac{\Delta P}{\eta_v}, \tag{1}$$

où $\eta_v$ est une *viscosité de volume*. Le problème consiste à expliciter $\Delta P$ et $\eta_v$ à partir des paramètres mesurables. On peut admettre ainsi que $\Delta P$ est proportionnel à la différence entre le volume actuel $v$ et le volume d'équilibre $v_\infty$, soit : $\Delta P = -K(v - v_\infty)/v$, où K est un module de compressibilité supposé constant. En combinant ces relations, on obtient

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{K(v - v_\infty)}{\eta_v} \equiv -\frac{v - v_\infty}{\tau_v}, \tag{2}$$

où $\tau_v = \eta_v/K$ est le temps de retard associé au processus de contraction. Si $\tau_v$ était constant (cas de l'écoulement newtonien du volume), la contraction isotherme suivrait une loi exponentielle. Or, l'analyse des isothermes montre ([1]) que ce n'est pas le cas et qu'on doit admettre que $\tau_v$ (c'est-à-dire $\eta_v$) croît au cours même de la contraction : l'écoulement de volume des verres n'est pas newtonien.

Doolittle a proposé une expression ([2]) qui relie la variation de la viscosité (de cisaillement) des liquides à la variation de leur « volume libre » : $v - v_0$, qui s'écrit

(3) $$\ln \frac{\eta}{A} = B \frac{v}{v - v_0} \equiv \frac{B}{f}; \qquad f = \frac{v - v_0}{v},$$

où A est une constante spécifique, B un paramètre de l'ordre de l'unité (dans ce qui suit nous admettrons B = 1), $v_0$ le volume « occupé » par les molécules, et $f$ la « fraction libre » du volume. Grâce à cette relation on peut calculer l'effet de la variation de différents paramètres (T, P, etc.) sur la viscosité si l'on connaît leur influence sur $v$ et $v_0$. Nous étudierons deux cas particuliers.

*a. Variation de* $\eta$ *avec* T. — A pression constante et pour un intervalle de température pas trop étendu on peut admettre que la fraction libre du volume (d'équilibre) varie linéairement avec T. En posant

(4) $$f_T = f_g + \alpha_f (T - T_g),$$

où $f_g$ se rapporte à $T_g$ et $\alpha_f = df/dT$, on obtient, d'après (3),

(5) $$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} \equiv \ln a_T = B\left(\frac{1}{f_T} - \frac{1}{f_g}\right) = -\frac{\frac{B}{f_g}(T - T_g)}{\frac{f_g}{\alpha_f} + T - T_g}.$$

Cette relation a été récemment proposée par Williams, Landel et Ferry ([3]) pour exprimer précisément la variation de la viscosité des liquides surfondus ($T > T_g$) et de nature aussi différente que sont les silicates et les caoutchoucs. Ces auteurs ont montré que le paramètre $f_g$ est pratiquement constant, sa valeur « universelle » étant de 0,025 ± 0,005, mais le paramètre $\alpha_f$ varie selon le coefficient de dilatation du corps.

Nous avons pu montrer ([1]) que la relation (5) s'applique également à la contraction isotherme des verres. Les valeurs de $f_g$ ainsi calculées (0,02-0,025) concordent avec celles obtenues à partir des expériences de cisaillement ([3]). Braun a montré d'autre part ([4]) que le paramètre $\alpha_f$ était sensiblement égal à la différence $\Delta\alpha$ du coefficient de dilatation du liquide : $\alpha_l$, et celui du verre : $\alpha_g$. Cet accord suggère que la relation de Doolittle est applicable aussi à la viscosité de volume. L'identité des coefficients de température des deux sortes de viscosité a été d'ailleurs déjà signalée.

*b.* Dès lors on peut appliquer l'expression (3) au problème de la *variation isotherme de la viscosité* des verres. On a ainsi, en omettant les indices $v$ :

(6) $$\eta_v = \frac{\eta(T, t)}{\eta(T, \infty)} \frac{\eta(T, \infty)}{\eta(T_g)} \eta(T_g) \equiv \frac{\eta(T, t)}{\eta(T, \infty)} a_T \eta_g.$$

En explicitant le rapport des viscosités isothermes à partir de la fraction

libre du volume à l'instant $t$ :

(7) $$f = f_{\mathrm{T}} + \frac{v - v_\infty}{v},$$

et en substituant $\eta_v$ ainsi calculé dans (2), on obtient

(8) $$\left\{ \exp\left[ -\frac{\mathrm{B}v_\infty(v - v_\infty)}{(v - v_0)(v_\infty - v_0)} \right] \right\} \frac{dv}{v - v_\infty} = -\frac{dt}{a_{\mathrm{T}}\tau_g},$$

où les volumes $v$, $v_\infty$ et $v_0$ se réfèrent à la température T de l'expérience et $\tau_g = \eta_g/\mathrm{K}$ est le temps de retard caractéristique du processus à $\mathrm{T}_g$.

Cette équation différentielle s'intègre facilement. En posant

(9) $$s = \frac{\mathrm{B}v_\infty(v - v_\infty)}{(v - v_0)(v_\infty - v_0)} = \mathrm{B}\left[\frac{1}{f_{\mathrm{T}}} - \frac{1}{f}\right] \geqq 0,$$

on obtient ainsi avec une excellente approximation :

(10) $$f\exp(-s) - f_i\exp(-s_i) - \mathrm{Ei}(-s) + \mathrm{Ei}(-s_i) = \frac{t - t_i}{a_{\mathrm{T}}\tau_g},$$

où $s_i$ et $f_i$ se réfèrent au volume $v_i$ correspondant au temps initial $t_i$, et Ei $(-s)$ est la fonction exponentielle intégrale.

Sans vouloir discuter ici les différentes simplifications possibles de cette expression, notons seulement qu'elle représente fidèlement les divers aspects du phénomène de contraction isotherme des verres trempés. Les expressions (5) et (10) ne renferment que deux paramètres, dont l'un $f_g$, varie à peine, et l'autre, $\alpha_f$, peut être mesuré, si l'on accepte l'identité de ce paramètre avec $\Delta\alpha$. Il est remarquable que le comportement visco-élastique des liquides surfondus et de nature aussi différente que sont les verres minéraux et les caoutchoucs synthétiques, dépendent également de ces deux mêmes paramètres.

La confrontation détaillée de cette théorie avec les expériences sera publiée prochainement.

(1) A. KOVACS, *J. Pol. Sc.*, 30, 1958, p. 131.

(2) A. K. DOOLITTLE, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 1471.

(3) M. L. WILLIAMS, R. F. LANDEL et J. D. FERRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3701.

(4) G. BRAUN, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, 1959.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

PHOTOCHIMIE. — *Action de la lumière ultraviolette sur les hydrocarbures polybenzéniques adsorbés sur l'oxyde d'aluminium. Anthracène. Spectres d'absorption et de réflexion.* Note (*) de MM. **Emmanuel Voyatzakis, Demetre Jannakoudakis, Thomas Dorfmüller** et **Constantin Sipitanos**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note récente nous avons donné les résultats des recherches effectuées [1] sur l'action de la lumière ultraviolette sur l'anthracène à l'état adsorbé sur un oxyde d'aluminium. Entre temps nous avons eu connaissance d'un résumé des travaux de G. Kortüm [2] qui confirment jusqu'à un certain point nos résultats mais diffèrent sur d'autres.

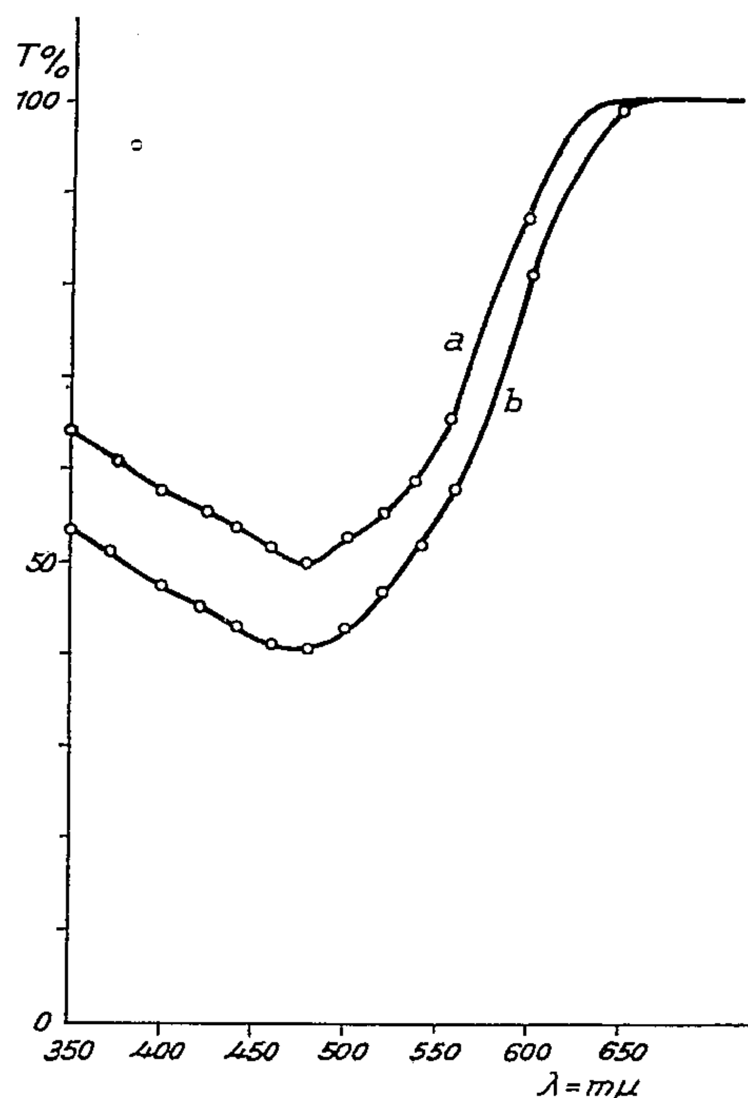



Fig. 1.

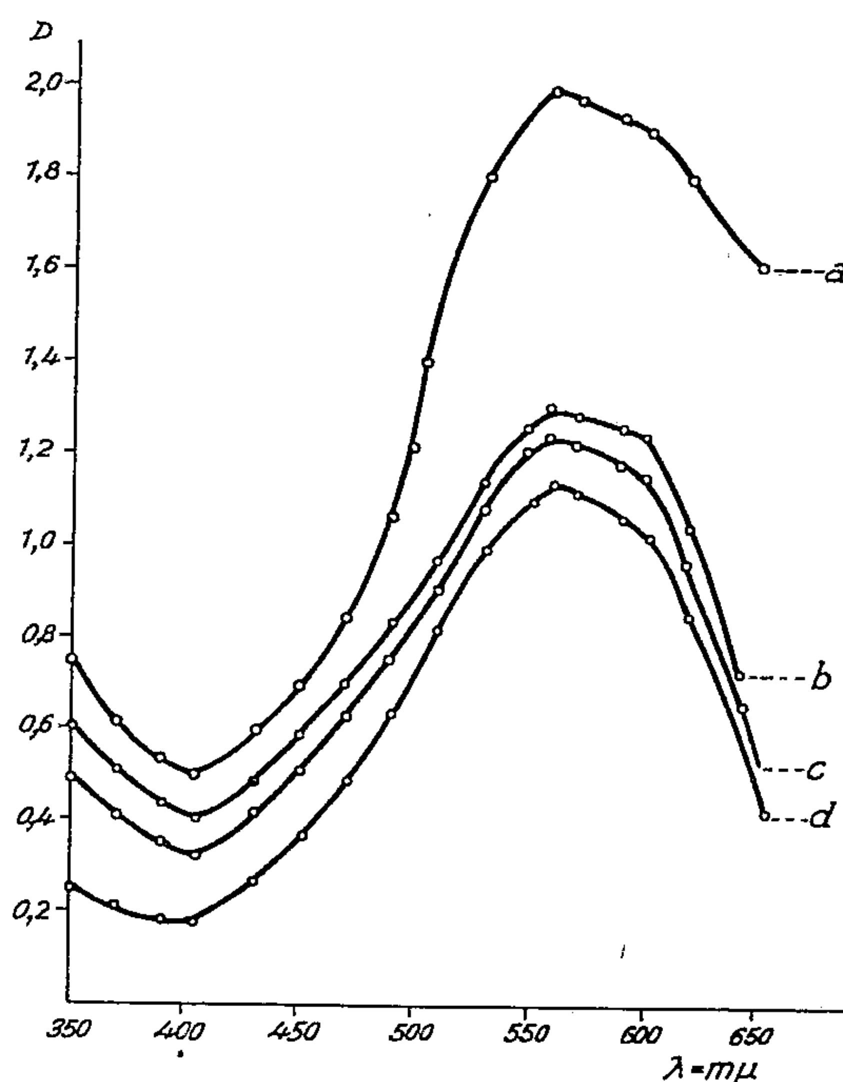



Fig. 2.

Fig. 1. — Spectres de réflexion.
*a.* du produit formé après l'attaque de l'anthracène adsorbé sur l'oxyde d'aluminium; *b.* de l'alizarine adsorbée.

Fig. 2. — Spectres d'absorption des solutions alcalines :
*a.* alizarine pure adsorbée;
*b.* alizarine pure;
*c.* du produit obtenu par extraction après attaque de l'anthraquinone;
*d.* produit obtenu par attaque de l'anthracène.

Nous avons employé comme adsorbants les oxydes d'aluminium de différente nature et de différentes sources ainsi qu'un mélange d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de silicium préparés suivant la technique proposée par Trambouze et ses collaborateurs [3].

Le mélange d'anthracène et des oxydes d'aluminium est préparé :

1° par simple mélange;

2° par adsorption dans une colonne chromatographique d'oxyde d'aluminium d'une solution d'anthracène dans l'éther de pétrole.

Les oxydes exposés à la lumière ultraviolette totale d'un arc de mercure prennent une coloration qui varie du jaune jusqu'au rouge brique. L'oxyde d'aluminium préparé d'après Brockmann a été particulièrement étudié.

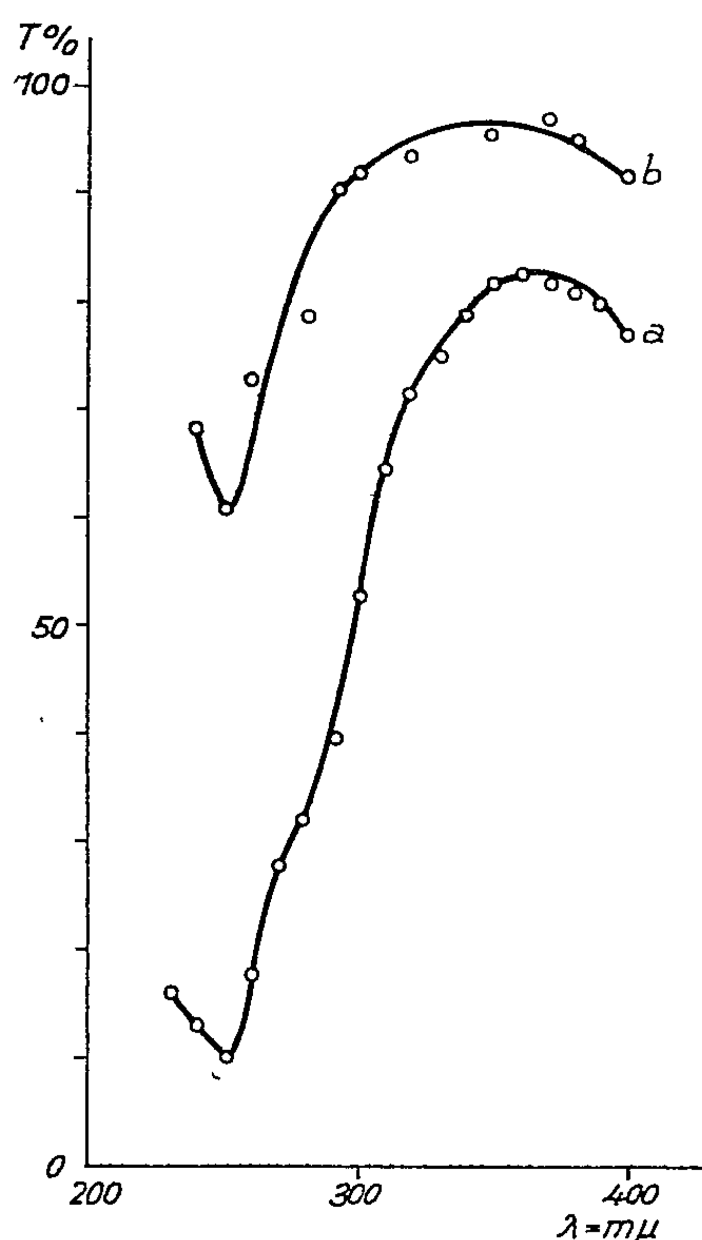



Fig. 3.

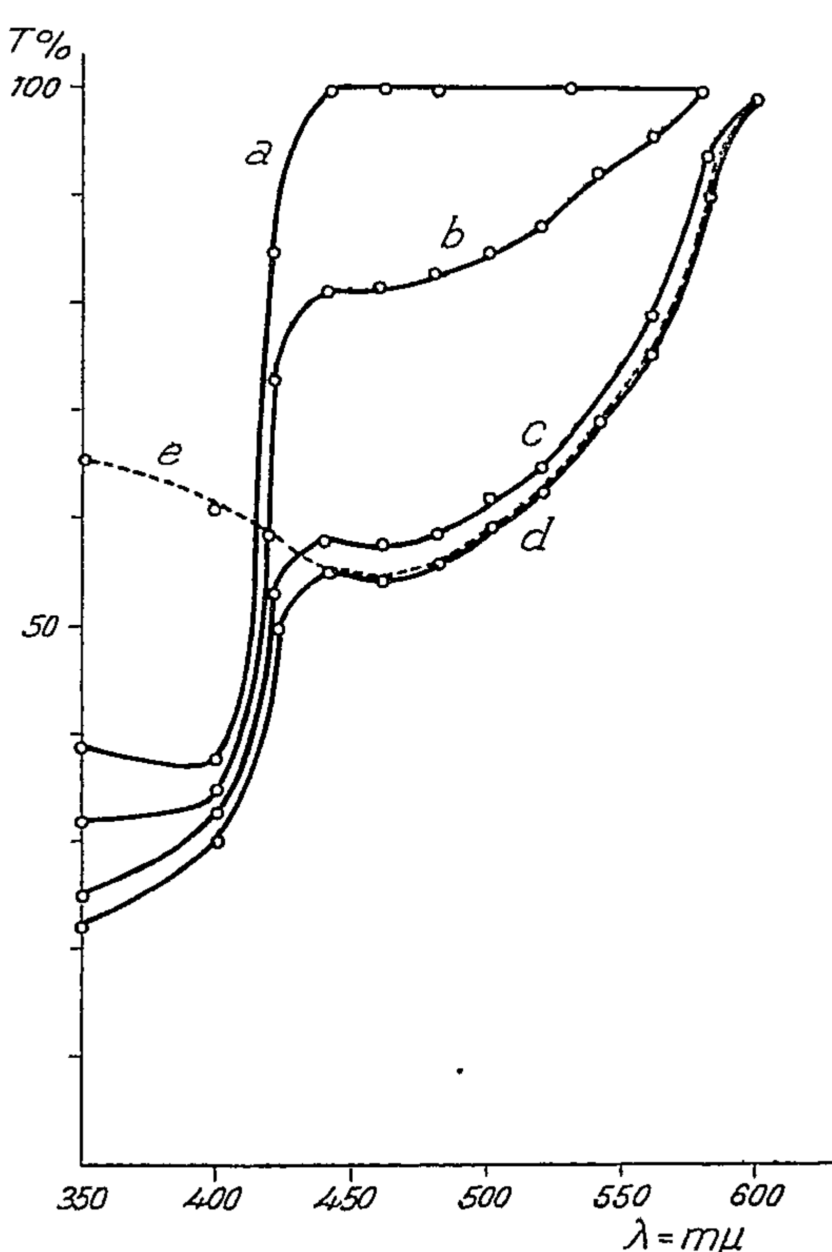



Fig. 4.

Fig. 3. — Spectres d'absorption de solutions alcooliques d'alizarine :
*a.* de l'alizarine pure;
*b.* du produit de l'attaque photochimique.

Fig. 4. — Spectres de réflexion :
*a.* de l'anthracène adsorbé à l'oxyde d'aluminium;
*b.* du produit formé après une attaque de l'anthracène durant 8 mn;
*c.* durant 20 mn;
*d.* durant 30 mn;
*e.* du produit obtenu après une attaque durant 30 mn mais débarrassé de l'anthracène.

On a remarqué qu'une faible réaction photochimique a lieu, même dans l'obscurité à condition que l'oxyde d'aluminium pur soit préalablement soumis à l'action de la lumière ultraviolette.

Les spectres de réflexion de la poudre colorée donnés dans la figure 1 et comparés au spectre de la poudre d'oxyde d'aluminium et d'alizarine adsorbée donnent une bonne coïncidence.

Le produit de la réaction photochimique est traité :

*a.* Suivant la technique donnée dans notre Note précédente, l'alizarine obtenue a été identifiée par les spectres d'absorption donnés dans la figure 2.

b. On traite la laque formée par l'acide acétique glacial et l'on neutralise par l'ammoniaque, on extrait ensuite par l'éther et l'on évapore, on obtient de l'alizarine identifiée par son spectre d'absorption dans une solution alcoolique (*fig.* 3).

On suit l'évolution de la réaction photochimique en fonction de la durée d'exposition avec les spectres de réflexion (avec un spectrophotomètre Beckmann Model DU avec accessoires pour spectres de réflexion), on lave la poudre employée avec du benzène pour la débarrasser des traces d'anthracène.

Les résultats de l'évolution de la réaction photochimique sont donnés dans la figure 4.

Pour suivre quantitativement l'évolution de la réaction on a employé la longueur d'onde 470 mμ où l'anthracène n'absorbe pas dans cette région même à une concentration de 5 %. La figure 5 donne la variation de la concentration de l'alizarine en fonction de la durée d'exposition.

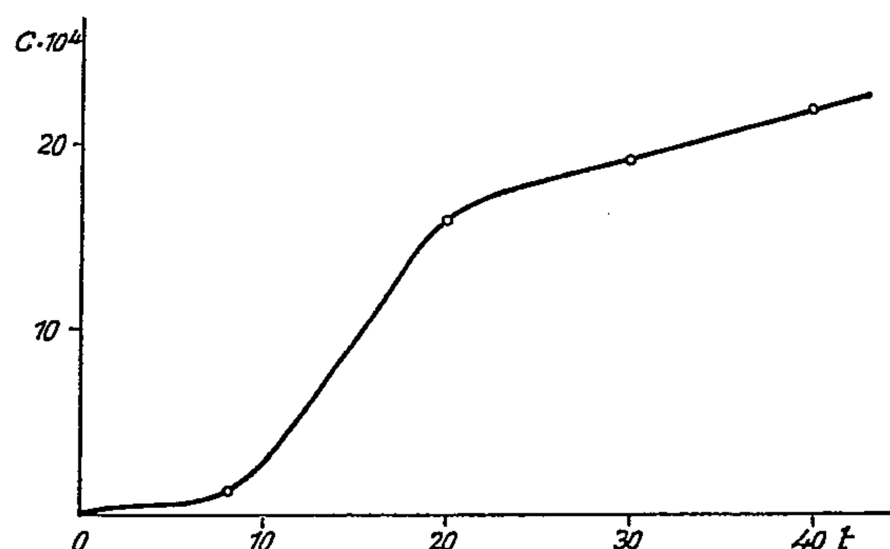



Fig. 5. — Étude spectrophotométrique par réflexion de la variation de la concentration de l'alizarine formée en fonction du temps pendant l'attaque de l'anthracène (longueur d'onde, 470 m; temps en minutes).

Cette réaction photochimique n'a pas lieu dans une atmosphère d'anhydride carbonique tandis que dans le vide et dans un courant d'azote purifié ou en chauffant à 400° C on remarque une légère attaque. La réaction est accélérée dans un courant d'oxygène pur.

Il est probable que les produits obtenus sur les différents oxydes sont différents et que leur formation dépend de la nature des oxydes d'aluminium du traitement subit préalablement ainsi que du chauffage, la présence des ions étrangers de l'état de leur surface, des molécules adsorbées, ce qui explique le résultat de Kortüm qui a obtenu comme produit de la réaction dihydro-1.8 anthraquinone (chrysazine) au lieu de la dihydro-1.2 anthraquinone (alizarine) que nous avons identifié.

Les recherches se poursuivent afin d'élucider le rôle de ces différents facteurs.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) E. Voyatzakis, D. Jannakoudakis, Th. Dorfmüller et C. Sipitanos, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1756.

(2) G. Kortüm, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 461.

(3) Y. Trambouse, L. de Mourgués et M. Perrin, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1770.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Effet de la pression sur le composé intermétallique formé par diffusion entre l'uranium et le cuivre.* Note (*) de MM. **Yves Adda**, **Michel Beyeler** et **Alexis Kirianenko**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a mis en évidence des variations notables de la composition chimique et du paramètre cristallin dans le composé intermétallique formé par diffusion entre l'uranium et le cuivre sans pression extérieure. Ces variations sont supprimées par l'application d'une pression hydrostatique ou uniaxiale supérieure à 500 kg/cm², pendant le traitement de diffusion.

L'application d'une pression uniaxiale parallèlement à la direction de diffusion semble influencer assez fortement la cinétique de diffusion lorsque celle-ci conduit à la formation de composés intermétalliques ([1]), ([2]), ([3]). Cette influence est très complexe, car la vitesse de diffusion peut croître ou décroître en fonction de la pression appliquée. Pour essayer d'interpréter de tels phénomènes nous avons voulu préciser, en premier lieu, l'influence de la pression sur la structure et la composition de la zone de diffusion obtenue dans le cas le plus simple, c'est-à-dire celui correspondant à la formation d'un composé intermétallique unique. Nous avons, dans ce but, choisi le couple U-Cu car un seul composé intermétallique avait été mis en évidence dans ce système ([4]).

Les essais de diffusion effectués sous pression hydrostatique d'argon ou sans pression extérieure étaient réalisés à partir de « couples » constitués de plaquettes d'uranium et de cuivre, polies électrolytiquement, soudées par un chauffage à 450° C sous vide poussé, pendant une durée inférieure à 30 mn en maintenant perpendiculairement au plan de soudure, une pression de 250 kg/cm². Les couples U-Cu ne présentaient pas de diffusion appréciable après ce traitement, ils étaient alors traités à la température envisagée sous un vide inférieur à $5.10^{-6}$ mm Hg, ou sous une pression hydrostatique constante d'argon comprise entre 0 et 1200 kg/cm² dans un appareil analogue à celui déjà décrit par R. S. Barnes ([5]).

Dans les expériences de diffusion sous pression uniaxiale, on n'effectuait pas de soudure préalable. Les deux plaquettes d'uranium et de cuivre étaient appliquées l'une contre l'autre à la température désirée sous un vide inférieur à $5.10^{-6}$ mm Hg. La pression appliquée perpendiculairement à l'interface de diffusion pouvait varier de 0 à 1500 kg/cm² et être maintenue constante (avec une précision de 1 %) entre ces deux valeurs pendant toute la durée du traitement.

Après l'essai de diffusion, les échantillons étaient sectionnés perpendiculairement à l'interface de soudure et polis à la poudre de diamant. Les courbes concentration-pénétration étaient établies par analyses ponctuelles au moyen du microanalyseur à sonde électronique ([6]) en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre et $L\alpha_1$ de l'uranium.

Lorsque le traitement de diffusion a été effectué sans pression extérieure, les résultats indiquent que la concentration pondérale varie dans la zone de diffusion de 55,4 à 58,4 % de cuivre (*fig.* 1), ce qui met en évidence un écart à la stœchiométrie important, permettant le passage continu de $UCu_{4,70}$ à $UCu_{5,25}$.

Au contraire, si le traitement de diffusion a été effectué sous une pression uniaxiale ou hydrostatique supérieure à 500 kg/cm² la concentration est constante dans toute la zone de diffusion (*fig.* 2); elle est de 57,2 % de cuivre et correspond au composé $UCu_5$.

On remarque donc que l'effet d'une pression uniaxiale sur la composition de la zone de diffusion peut être tout à fait comparable à celui d'une pression hydrostatique, tout au moins dans le domaine de températures et de pressions envisagées (0 à 1000 kg/cm² et 700 à 800° C).

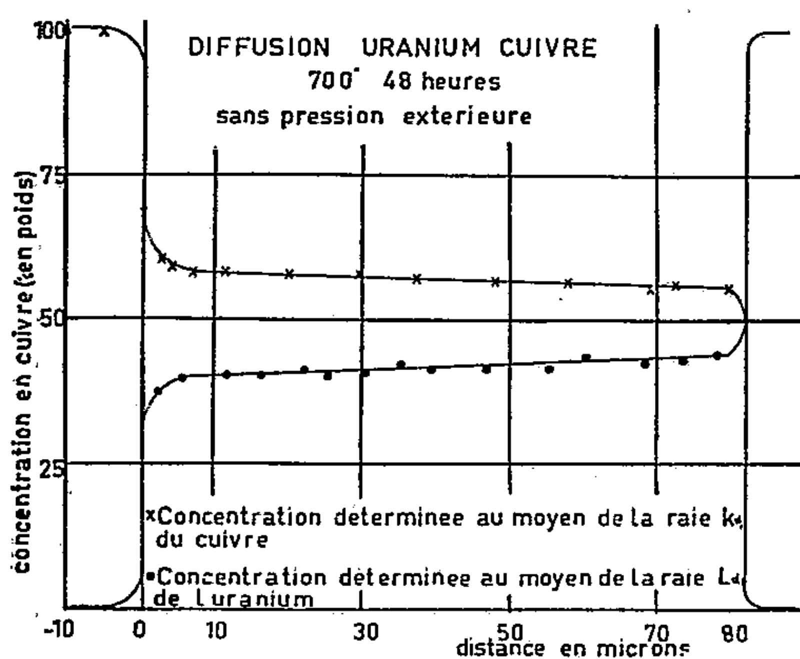



Fig. 1.

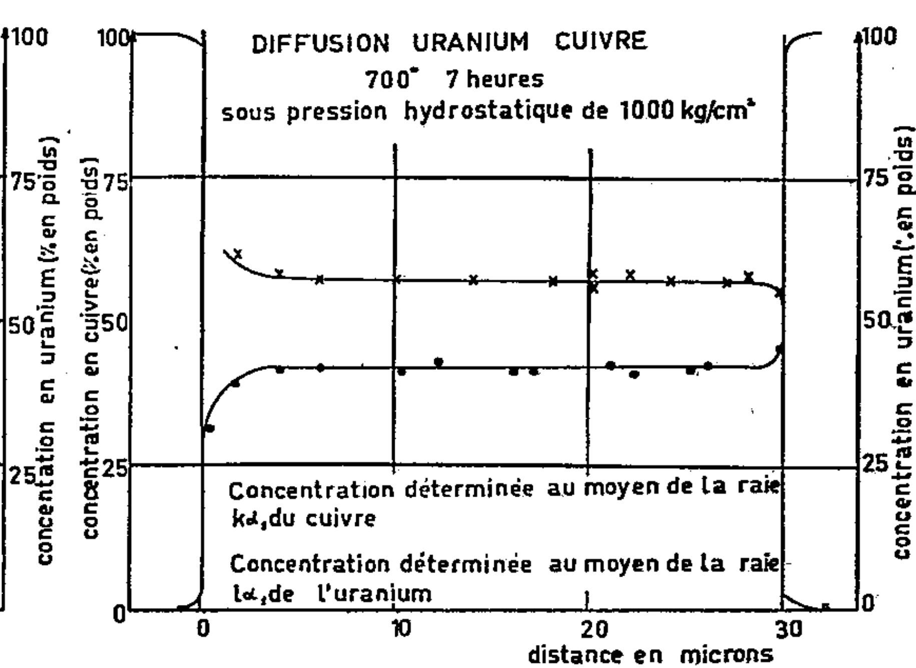



Fig. 2.

Les écarts à la stœchiométrie observés sur les zones formées sans pression extérieure pouvaient être dus à la présence de lacunes, éliminées par l'application de pressions supérieures à 500 kg/cm². Pour essayer de vérifier la validité de cette hypothèse, nous avons mesuré le paramètre cristallin correspondant à différentes valeurs de la pénétration.

On a, dans ce but, abrasé à la poudre de diamant les zones de diffusions parallèlement au front de diffusion, suivant une technique permettant d'éviter un écrouissage des échantillons. La mesure des distances réticulaires a été effectuée au moyen d'un diffractomètre à compteur Geiger-Müller et les paramètres ont été déterminés par la méthode d'extrapolation de Bradley et Jay [7].

On note que le paramètre varie dans la zone de diffusion lorsque l'essai a été effectué sans pression extérieure. Quand on traverse cette zone en allant du cuivre vers l'uranium, le paramètre décroît de 7,054 Å ± 0,001 à 7,050 Å ± 0,001, passe par un minimum pour cette dernière valeur puis croît jusqu'à 7,057 Å ± 0,001. La composition correspondant à ce minimum est sensiblement de 57,2 % de cuivre ($UCu_5$) (*fig.* 3).

Lorsque l'essai de diffusion a été effectué sous une pression supérieure à 500 kg/cm² le paramètre cristallin est pratiquement constant dans toute la zone de diffusion. Sa valeur est exactement la même que celle correspondant au minimum de la courbe précédente (*fig.* 4).

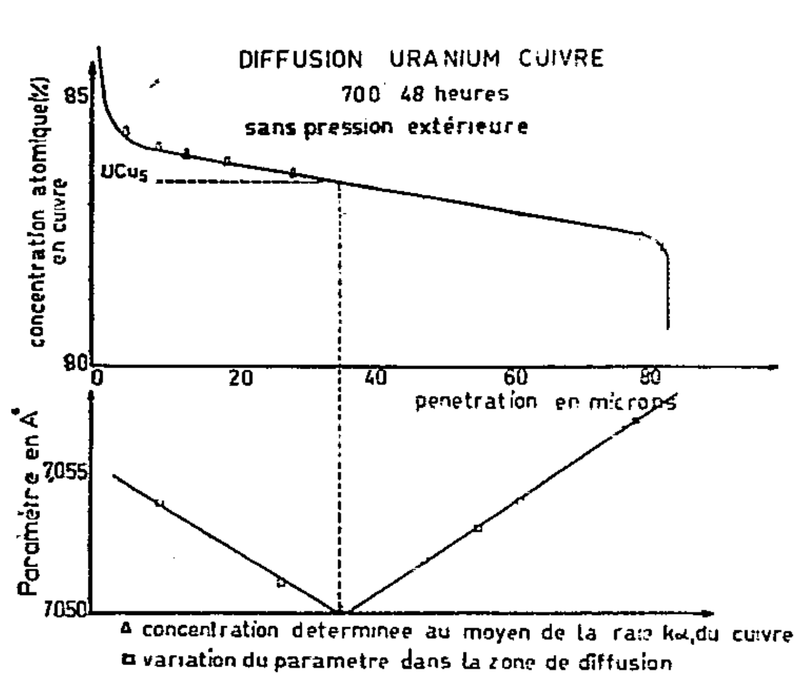



Fig. 3.

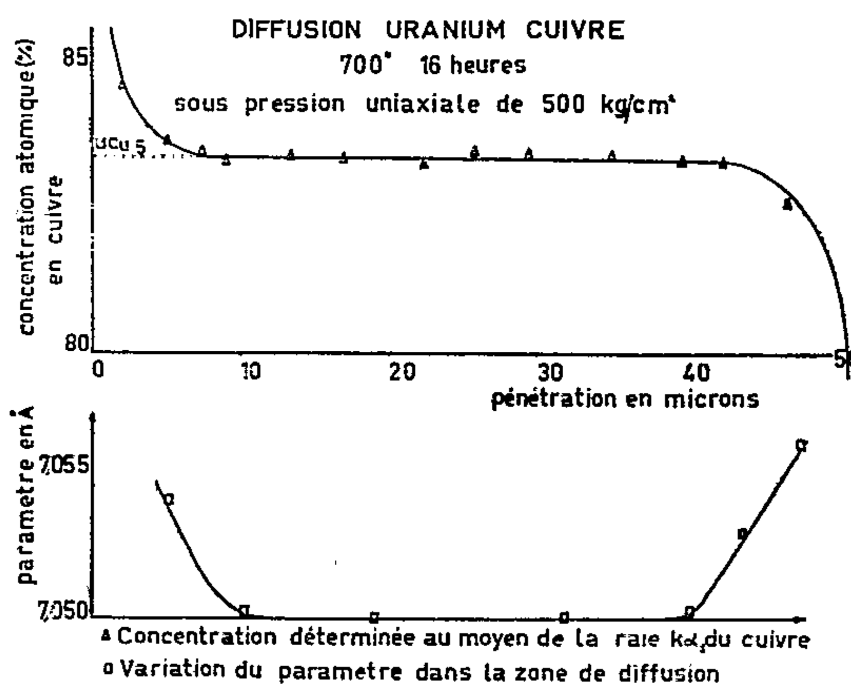



Fig. 4.

L'ensemble de ces résultats ne semble pas compatible avec l'existence de lacunes dans le réseau du composé intermétallique. En effet, le paramètre le plus faible étant celui correspondant au composé stœchiométrique $UCu_5$ la présence de lacunes dans son réseau conduirait alors à une augmentation du paramètre cristallin, ce qui semble peu probable. Ces écarts à la stœchiométrie s'interpréteraient plutôt par la substitution d'atomes d'uranium et de cuivre dans le composé $UCu_5$.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) S. Storcheim, J. L. Zambrow et H. H. Hausner, *Trans. A. I. M. E.*, 200, 1954, p. 269-274.

(2) A. D. Le Claire et L J. Bear, *J. Nuclear Energy*, 2, 1956, p. 229.

(3) Y. Adda, M. Beyeler et A. Kirianenko, *Revue de Métallurgie* (sous presse).

(4) H. A. Wilhem et O. N. Carlson, *Trans. A. S. M.*, 42, 1950, p. 1311-1325.

(5) J. Fennell, N. H. Hancock et R. S. Barnes, *A. E. R. E.*, M/M 147, 1957.

(6) R. Castaing et J. Descamps, *La Recherche Aéro.*, 53, 1958, p. 47.

(7) Bradley et Jay, *Proc. Phys. Soc. London*, 44, 1932.

CHIMIE DES RADIATIONS. — *Oxydation des solutions aqueuses d'oxyhémoglobine sous l'action des rayons* $\gamma$. Note de MM. **Fayed Afifi**, **Moïse Haïssinsky** et **Jacques Pucheault**, présentée par M. Francis Perrin.

Les rendements initiaux de l'oxydation de l'oxyhémoglobine ($Fe^{II}$) en méthémoglobine ($Fe^{III}$) dans des solutions aqueuses irradiées par les rayons $\gamma$ de $^{60}Co$, sont étudiés ainsi que l'effet prolongé de cette oxydation, en fonction du pH et de la concentration.

Introduction. — Dès 1923, Fricke et Petersen constataient une oxydation de l'oxyhémoglobine lors de l'irradiation de ses solutions aqueuses par les rayons X (1). Étant donné l'importance évidente de cette réaction en radiobiologie, son étude fut depuis lors reprise par divers auteurs utilisant également les rayons X (2), (3) ou plus récemment le rayonnement mixte $\beta$ et $\gamma$ d'une ampoule scellée contenant du radon en équilibre radioactif avec ses dérivés (4). C'est afin de coordonner et de préciser certaines conclusions tirées de ces travaux et de tenter d'en établir le mécanisme que nous avons examiné le comportement des solutions aérées d'oxyhémoglobine irradiées par les rayons $\gamma$ de $^{60}Co$.

Techniques expérimentales. — Après cinq lavages d'hématies humaines par du sérum physiologique glacé, une hémolyse était effectuée en ajoutant au culot globulaire son volume d'eau tridistillée et 0,4 vol de toluène. Le mélange était fortement agité pendant 5 à 10 mn puis centrifugé à 5 500 t/mn pendant 45 mn. Les solutions d'oxyhémoglobine étaient alors décantées, filtrées, dosées spectrophotométriquement et amenées à la concentration et au pH voulus par addition d'eau tridistillée ou d'une solution diluée de HCl ou de NaOH.

Les irradiations étaient effectuées à l'aide de la source de 80 C de $^{60}Co$ du laboratoire Curie. Leur intensité était $4{,}4.10^{18} eV/cm^3.h$ et avait été préalablement mesurée par dosimétrie chimique au sulfate ferreux en admettant $G(Fe^{3+}) = 15{,}6$.

L'oxyhémoglobine ainsi irradiée et la méthémoglobine formée étaient dosées par la méthode spectrophotométrique déjà utilisée par les autres auteurs (1), (2), (3), (4) (longueurs d'onde de 5 400, 5 750, 6 300 et 6 370 Å.)

Résultats expérimentaux. — Jusqu'à environ 75 % de la concentration totale la disparition de l'oxyhémoglobine est égale à l'apparition de la méthémoglobine et croît en même temps que la dose. Au-delà on constate une légère réduction puis une précipitation d'un composé brunâtre. Nous avons étudié d'une façon plus précise le rendement initial de l'oxydation $G_i$ ($Fe^{III}$ hg) en fonction de divers facteurs.

*a. Influence de l'acidité.* — Le rendement initial de l'oxydation mesuré immédiatement après l'irradiation : $G_{i,0}$ ($Fe^{III}$ hg), est d'autant plus petit que le pH est plus grand, comme l'avaient déjà constaté Barron et

Johnson [2]. On voit, par exemple, sur la figure 1 que pour une concentration d'oxyhémoglobine $1,8.10^{-5}$ M (0,12 %), $G_{i,0}$ décroît de 1,4 à 0,47, lorsque le pH croît de 5,5 à 8.

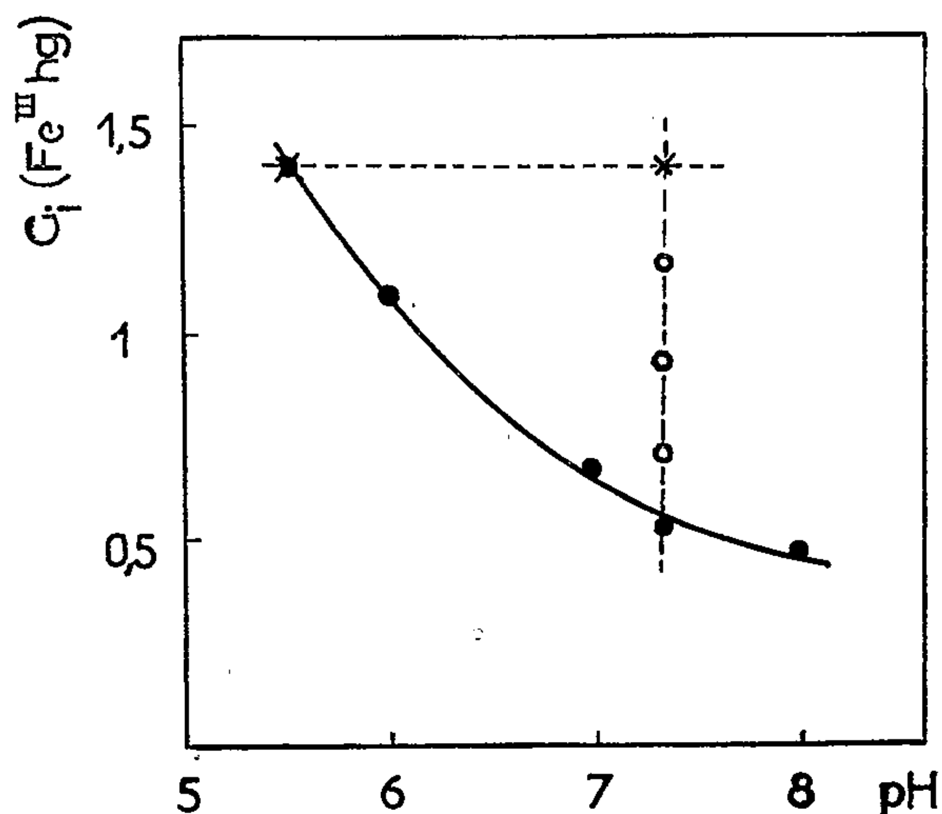



Fig. 1. — Effet du pH pour $C_0 = 1,8.10^{-5}$ M.
$G_{i,0}$ ($Fe^{III}$ hg) : Rendement sans effet prolongé.
$G_{i,\infty}$ ($Fe^{III}$ hg) : Rendement avec effet prolongé.
Effets prolongés intermédiaires (pour $t < 4$ h).

*b. Influence de la concentration.* —Pour les faibles concentrations étudiées par les auteurs précédents le rendement de l'oxydation restait très petit

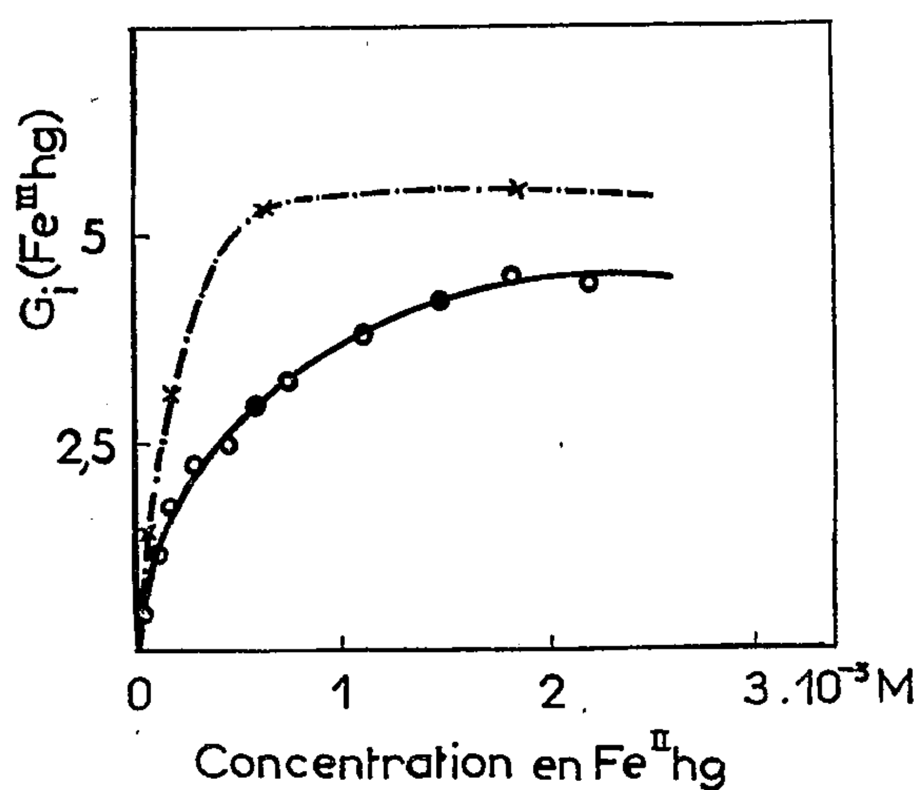



Fig. 2. — Effet de la concentration à pH 7,3.
$G_{i,0}$ ($Fe^{III}$ hg) : Rendement sans effet prolongé.
$G_{i,\infty}$ ($Fe^{III}$ hg) : Rendement avec effet prolongé.

(de l'ordre de 0,01 $Fe^{III}$ hg/100 eV pour des solutions 0,06 % à pH 7) [4]. Nous avons constaté que pour des concentrations d'oxyhémoglobine croissantes $G_{i,0}$ croissait jusqu'à une valeur limite beaucoup plus élevée. C'est ainsi qu'à pH 7,3 (obtenu lorsqu'on n'ajoute ni acide, ni base) la

valeur de G ($Fe^{III}$ hg) peut atteindre 4,5 pour des solutions environ $1.5.10^{-3}$M (11 %, concentration de l'hémoglobine dans le sang) (*fig.* 2).

*c. Effet prolongé.* — Après la fin de l'irradiation l'oxydation se poursuit comme l'avaient déjà constaté Fricke et Petersen [1]. L'effet prolongé dure ainsi environ 4 h, lorsque le pH de la solution est 7,3. Si l'on tient compte de cette oxydation supplémentaire, le rendement global $G_{i,\infty}$($Fe^{III}$ hg) est 5,5 environ au maximum pour les fortes concentrations mais l'importance relative de l'effet prolongé croît avec la dilution (*fig.* 2). Elle semble par ailleurs diminuer lorsque le pH est plus petit pour s'annuler totalement à pH 5,5; l'effet prolongé disparaît alors et le rendement est égal au rendement total, effet prolongé compris, au pH 7,3 (*fig.* 1).

Discussion. — L'effet de la concentration, exprimé par les courbes de la figure 2, est qualitativement le même que celui qu'on observe souvent pour la radiolyse d'autres solutions aqueuses diluées (« effet de dilution »). Le palier notamment commence normalement à une concentration de l'ordre de $10^{-3}$ M. Les rendements beaucoup plus faibles qui ont été obtenus par les autres auteurs s'expliquent sans doute par la grande dilution de leurs solutions.

L'allure des courbes de la figure 2 s'interprète aisément par le mécanisme radicalaire en admettant une compétition entre les réactions de destruction mutuelle des radicaux libres et l'action de ceux-ci sur le soluté. Si ces courbes constituent une indication très nette en faveur du mécanisme radicalaire pour l'oxydation de l'oxyhémoglobine par le rayonnement, l'existence d'un effet prolongé implique de plus l'intervention de l'eau oxygénée dans la réaction. On sait, en effet, que ce réactif oxyde lentement l'oxyhémoglobine, probablement par la formation transitoire d'un peroxyde de méthémoglobine [5]. Quant à l'effet du pH, il semble que celui-ci influe la vitesse de la réaction lente laquelle, selon le pH, se produit notablement après la fin de l'irradiation (pH 7,3) ou bien entièrement pendant celle-ci (pH 5,5).

Des expériences en cours sur le rôle de l'atmosphère gazeuse au-dessus des solutions permettront sans doute d'établir la nature des radicaux libres responsables de l'oxydation, leur mode d'action et, peut-être aussi, la relation entre le rendement que nous avons observé et les rendements primaires des produits radiolytiques de l'eau.

(1) H. Fricke et B. W. Petersen, *Amer. J. Rœntg. Rad. Therapy*, 17, 1927, p. 611.

(2) E. S. Barron et P. Johnson, *Rad. Res.*, 5, 1956, p. 290.

(3) H. Laster, *Nature*, 176, 1955, p. 361.

(4) N. S. Ranadive et M. B. Sahasrabudhe, *IIe Conf. Intern. Util. Energ. Atom.*, Genève, 1958, p. 1657.

(5) D. Keilin et E. F. Hartree, *Nature*, 166, 1950, p. 513.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Étude des complexes de l'histidine et du cuivre en milieu neutre.* Note (*) de Mme **Suzanne Valladas-Dubois**, présentée par M. Paul Pascal.

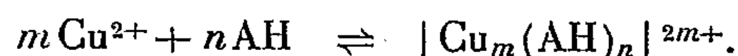
L'histidine forme des complexes avec l'ion $Cu^{2+}$ dès les pH moyennement acides où l'on observe, en présence de l'acide aminé, une coloration d'un bleu profond et intense. Les courbes $p\,\mathrm{Cu} = f(\mathrm{pH})$, déterminées à partir de solutions contenant un grand excès d'histidine par rapport au cuivre, montrent une dissimulation de l'ion $Cu^{2+}$ jusqu'à pH 3,5 environ. Toutefois, plusieurs complexes coexisteraient.

1. Les courbes de titrage conductimétrique de solutions d'histidine par $CuSO_4$ se présentent sous la forme de plusieurs tronçons rectilignes, les points anguleux correspondant aux proportions : 4 mol hist.-1 mol $CuSO_4$, 2 mol hist.-1 mol $CuSO_4$, 1 mol hist.-1 mol $CuSO_4$.

2. La méthode des variations continues, appliquée à l'absorption lumineuse de solutions équimoléculaires d'histidine et de $CuSO_4$, met en évidence un mélange de complexes : l'abscisse du maximum observé se déplaçant avec la longueur d'onde et la concentration entre 65 et 80 % d'histidine.

A l'aide de mesures conjuguées de pH et de $p\,\mathrm{Cu}$, faites à force ionique constante et élevée à l'aide de sels neutres, j'ai pu déterminer deux complexes cupriques de l'histidine. Seule la forme neutre de l'histidine, schématisée par AH, est prédominante dans ce domaine de pH.

J'ai tout d'abord fait appel à la méthode des logarithmes limites qui permet de déceler, dans les solutions contenant un grand excès d'histidine par rapport au cuivre, le complexe le plus riche en aminoacide. On a la réaction



$$m\,\mathrm{Cu}^{2+} + n\,\mathrm{AH} \rightleftharpoons |\mathrm{Cu}_m(\mathrm{AH})_n|^{2m+}.$$

Désignons par M et N les concentrations totales en cuivre et en histidine (forme AH). Lorsque le rapport N/M devient très grand, on peut supposer que tout le métal est complexé et que l'histidine est entièrement libre. On est en droit d'écrire les relations simplifiées suivantes :

$$m\,|\mathrm{Cu}_m(\mathrm{AH})_n| = \mathrm{M}, \qquad (\mathrm{AH}) = \mathrm{N}, \qquad k = \frac{(\mathrm{Cu})^m \mathrm{N}^n}{\frac{\mathrm{M}}{m}}.$$

On fait tout d'abord varier la concentration M du cuivre en maintenant constante celle de l'histidine (N). On détermine ainsi la courbe $\mathrm{E} = f(\log \mathrm{M})$. Comme le potentiel d'une électrode de cuivre est de la forme

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}_0 + 0{,}029 \log(\mathrm{Cu}^{2+}) \text{ à } 20°,$$

la courbe $\mathrm{E} = f(\log \mathrm{M})$ tend, quand M diminue, vers la droite

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}'_0 + \frac{0{,}029}{m} \log \mathrm{M}, \qquad \text{d'où } m.$$

On fait ensuire varier la concentration N de l'histidine (AH) en maintenant constante celle du cuivre M. On détermine comme précédemment la courbe $E = f(-\log N)$, qui, à la limite, pour N suffisamment grand, tend vers la droite

$$E = E''_0 - 0{,}029 \frac{n}{m} \log N, \qquad \text{d'où } n.$$

Dans une solution d'histidine $2.10^{-1}$ M, ajustée à pH 6,2, j'ai ajouté progressivement $CuSO_4$ ($2.10^{-4}$ M à $4.10^{-3}$ M), en suivant les variations de *p* Cu. La pente de la droite limite de la courbe $E = f(\log M)$ est 0,024, on tire $m = 1$. Puis j'ai acidifié graduellement une solution de $CuSO^4$ ($2.10^{-3}$ M) en présence d'un grand excès d'histidine ($4.10^{-1}$ M), en faisant la détermination simultanée de *p* Cu et de pH ($3{,}5 < pH < 6{,}4$). Pour chaque valeur du pH, j'ai calculé la proportion de la forme AH — soit N — qui est donnée par la relation

$$K_{I\,m} = \frac{(H^+)(AH)}{(AH_2^+)}.$$

La pente de la droite limite de la courbe $E = f(-\log N)$, qui correspond à des rapports AH/Cu de l'ordre de 80, est égale à 0,115, d'où $n = 4$.

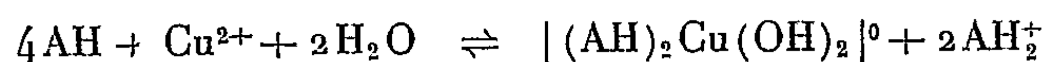
Toutefois quand on fait la courbe de titrage par la soude de différents mélanges histidine + 1 équiv $HNO_3$, $CuSO_4$, le rapport hist./cuivre variant de 20 à 80, la teneur en $CuSO_4$ restant constante, on obtient un faisceau de courbes qui se resserrent pour la demi-neutralisation de $AH_2^+$, puis s'écartent et l'on observe, pour 1 équiv $OH^-/AH_2^+$, que le pH des mélanges est inférieur à celui de l'histidine; on lit, par comparaison avec la courbe de titrage de ce dernier, les équivalents d'acide libérés et l'on observe que le rapport : acide libéré/$Cu_t$ reste voisin de 2.

Dans les solutions contenant un grand excès d'histidine par rapport au cuivre, on peut concevoir au lieu de la réaction



$$4AH + Cu^{2+} \rightleftharpoons |(AH)_4Cu|^{2+},$$

l'hydrolyse partielle suivante :



$$4AH + Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons |(AH)_2Cu(OH)_2|^0 + 2AH_2^+$$

la constante de dissociation de ce complexe étant égale à

$$k_1 = \frac{(AH)^2(Cu)(OH)^2}{(Cu_l)}.$$

On peut ainsi vérifier l'existence de ce dihistidinate en calculant, pour un pH fixe, la relation $2 \log AH - p\,Cu$; cette dernière doit rester constante pour les différents mélanges histidine, cuivre, ce qu'on vérifie; on détermine $pk_1 = 29$ ($\mu = 1{,}4$).

Toutefois, quand diminue l'excès d'histidine, d'autres équilibres prennent naissance car les courbes de titrage se modifient et présentent des points d'inflexion.

Si le mélange histidine + 1 équiv $HNO_3$, $CuSO_4$ est en proportions équimoléculaires, on observe seulement la précipitation d'un monohistidinate de cuivre à partir de 2 équiv $OH^-/AH_2^+$; il sera étudié dans une prochaine publication.

Au contraire, avec les solutions contenant un excès d'histidine, on remarque un premier point d'inflexion vers pH 5. Pour des rapports hist./cuivre égaux à 2, 3, 4, 10 l'abscisse de ce point d'inflexion correspond respectivement à 1,5; 1; 0,75; 0,3 équiv $OH^-/AH_2^+$, soit toujours à 3 $OH^-$ pour 1 $Cu^{2+}$. Un nouveau complexe prendrait naissance, suivant la réaction



$$2\,AH_2^+ + Cu^{2+} + 3\,OH^- \rightleftharpoons |(AH)_2Cu(OH)|^+ + 2\,H_2O.$$

La courbe de titrage de chacun des mélanges précédents présente un second point d'inflexion respectivement pour 2 ; 1,65; 1,5; 1,2 équiv $OH^-/AH_2^+$ qui correspond bien à la formation du complexe $|(AH)_2Cu(OH)_2|^0$, déjà mis en évidence par la méthode des logarithmes limites.

Pour étayer cette interprétation, j'ai d'abord suivi, par des mesures spectrophotométriques, l'absorption des solutions correspondant aux différents points de la courbe de titrage du mélange équimoléculaire : à partir de 1 équiv $OH^-/AH_2^+$, l'absorption croît régulièrement avec les équivalents de soude ajoutés jusqu'à la précipitation de l'histidinate insoluble.

Puis parallèlement, j'ai étudié le mélange dont le rapport hist./cuivre est égal à 2; dans ce cas au contraire, la bande d'absorption observée dans le rouge, voit l'abscisse de son maximum, qui est située aux environs de 0,8 $\mu$ en milieu acide (ion $Cu^{2+}$), se déplacer jusqu'à 0,62 $\mu$ pour 1,5 équiv $OH^-/AH_2^+$ [complexe $|(AH)_2Cu(OH)|^+$] puis s'en éloigner et atteindre 0,635 $\mu$ pour 2 équiv $OH^-$ [complexe $|(AH)_2Cu(OH)_2|^0$].

La constante de dissociation du complexe $|(AH)_2Cu(OH)|^+$,

$$k_2 = \frac{(AH)^2(Cu)(OH)}{|(AH)_2Cu(OH)|}$$

a été déterminée, comme précédemment, en supposant que l'histidine en excès, par rapport aux proportions stœchiométriques, est libre, que le cuivre est entièrement complexé et en faisant la détermination simultanée de pH et de $p$ Cu au premier point d'inflexion. On calcule $pk_2 = 20$ ($\mu = 1$).

Dès les pH acides, l'histidine se combine à l'ion $Cu^{2+}$. Deux complexes ont été mis en évidence : $|(AH)_2Cu(OH)|^+$, au voisinage de pH 5, et $|(AH)_2Cu(OH)_2|^0$, très stable et possédant un domaine d'existence étendu. En milieu alcalin, l'affinité de cet aminoacide pour le cuivre est encore plus forte comme il sera montré dans une prochaine publication.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Transferts électroniques circulaires vrais ou faux.* Note (*) de M. **Philippe Miginiac**, présentée par M. Paul Pascal.

L'éthérification des alcools correspondant au groupe de métamères ci-dessous ne semble pas faire appel à un processus hexagonal, dans l'hypothèse d'un méso-mécanisme ou d'une réaction $SN_p(C^+)$; par contre, l'action des aldéhydes sur les magnésiens obtenus à partir des chlorures métamères se fait par transfert électronique circulaire avec cycle hexagonal.

Poursuivant l'étude de la transposition allylique sur le groupe de métamères :

(5) $R-CHX-CH=CH-CH=CH_2$,

(3) $R-CH=CH-CHX-CH=CH_2$,

(1) $R-CH=CH-CH=CH-CH_2X$ ($R = H$ et $CH_3$),

nous avons constaté que l'éthérification de l'alcool (3) ($X = OH$) par le trichlorure de phosphore ne fournissait guère que les chlorures (1) et (5). On pouvait penser que ce phénomène était dû, dans un mécanisme par transfert électronique circulaire, à la priorité du processus hexagonal sur le processus quadrangulaire. Dans cette hypothèse, l'éthérification par le trichlorure de phosphore des alcools (1) ou (5) aurait dû donner en majorité le chlorure (3) : or, nous avons obtenu un mélange de chlorures (1) et (5) avec seulement des traces de chlorure (3).

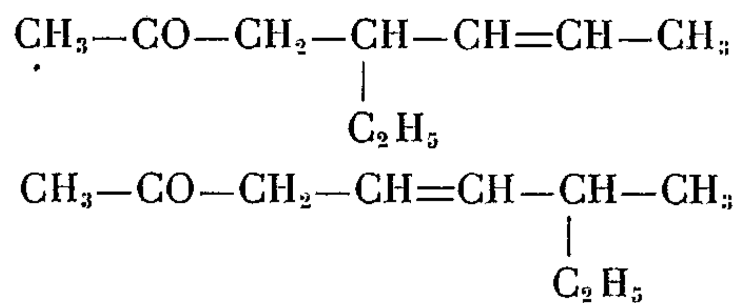
Afin de préciser dans quelle mesure les mécanismes hexagonaux et octogonaux peuvent intervenir dans des réactions par transfert électronique circulaire, nous avons fait agir la cétone,



$$CH_3-CO-CH=CH-CH=CH-CH_3$$

sur le bromure d'éthylmagnésium.

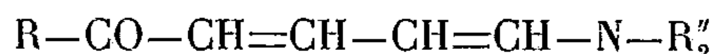
Nous avons obtenu, à côté de l'alcool tertiaire normalement attendu, une quantité sensiblement égale d'un mélange de cétones non conjuguées. L'ozonolyse de ce mélange nous a permis de mettre en évidence l'existence des deux cétones



$$CH_3-CO-CH_2-CH(C_2H_5)-CH=CH-CH_3$$

$$CH_3-CO-CH_2-CH=CH-CH(C_2H_5)-CH_3$$

Il y aurait donc concurrence entre un mécanisme hexagonal et un mécanisme octogonal. L'existence d'une « addition en 1-6 » semble en accord avec les expériences de M^lle Cuvigny et M. Normant [1] qui ont obtenu la cétone $R-CO-CH=CH-CH=CH-R'$, par action d'un magnésien vinylique $R'MgX$ sur l'aminocétone,



$$R-CO-CH=CH-CH=CH-N-R''_2$$

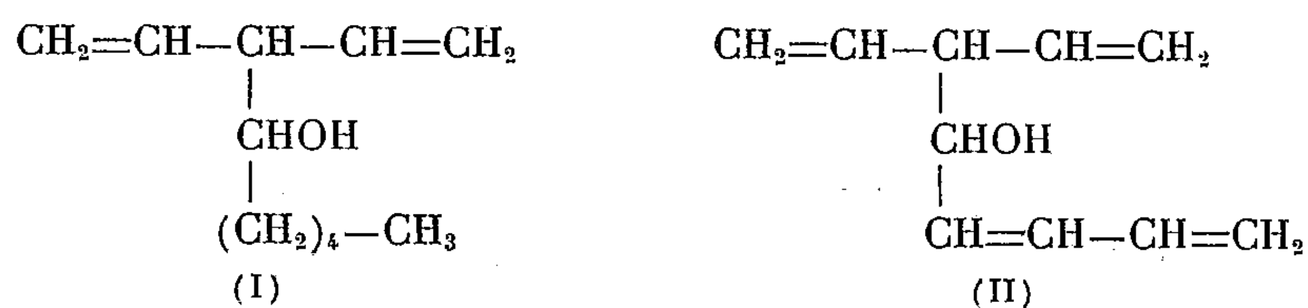
De toute façon, le mécanisme hexagonal semble inopérant dans le cas de l'éthérification chlorhydrique des alcools, ce qui peut être attribué à l'insuffisance de la charge, en position 3 de l'ion mésomère



dans l'hypothèse d'une réaction $SN_p$ ($C^+$) ou d'un mésomécanisme.

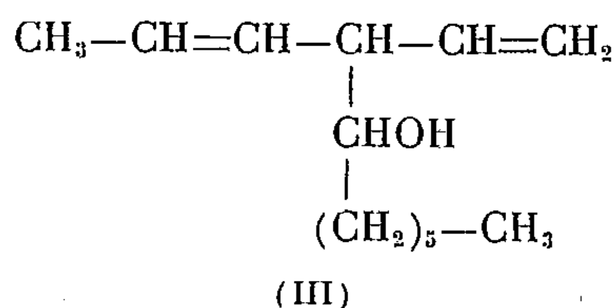
Nous avons, d'autre part, préparé les magnésiens des chlorures (1) et (5) suivant la méthode employée habituellement pour les halogénures allyliques : métal en excès, grande dilution des réactifs, introduction lente, agitation vive et température maintenue entre 0 et 5° C.

1° Le chlorure (1) (R=H) donne un dérivé métallique qui, condensé à l'aldéhyde hexylique, conduit uniquement au vinyl-3 nonène-2 ol-4 (I).



Ce résultat est en accord avec celui de Woods et Lederle (²), qui, à partir d'un chlorure $C_5H_7Cl$ dont ils n'avaient pas établi la structure mais qui selon toute vraisemblance est le même chlorure (1) (R=H), ont obtenu, par condensation avec le pentadiénal-2.4 $CH_2=CH—CH=CH—CHO$, le vinyl-3 octatriène 1.5.7 ol-4 (II).

2° Le chlorure (1) ($R=CH_3$) donne un dérivé métallique qui, condensé à l'aldéhyde heptylique, conduit uniquement au vinyl-4 undécène-2 ol-5 (III).



3° Le chlorure (5) ($R=CH_3$) nous a conduit, dans les mêmes conditions opératoires, au même alcool (III), souillé cependant d'une faible quantité d'un produit carbonylé : ce dernier est vraisemblablement dû à une légère crotonisation de l'aldéhyde heptylique en présence du dérivé magnésien.

Le seul processus capable d'expliquer cette transposition totale, est comme l'a montré M. Prévost (³) un processus par transfert électronique circulaire avec cycle hexagonal.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(¹) TH. CUVIGNY et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1744.

(²) WOODS et LEDERLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, p. 2245.

(³) CH. PRÉVOST et coll., *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 679.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Piles galvaniques, à électrodes de même nature, détectrices de vapeurs, de liquides et de solides dans l'air.* Note (*) de M. **Alain Berton**, présentée par M. René Fabre.

Ces piles dont une des électrodes se polarise par contact simultané avec l'électrolyte et le produit à déceler, constituent des détecteurs très sensibles et stables de traces de substances dans l'air.

Nous avons déjà décrit des piles galvaniques spéciales à électrodes de nature différente permettant de détecter des traces de vapeurs, de liquides et des solides dans l'air ([1]).

Depuis, nous avons mis au point d'autres de ces « osmopiles » (du grec *osmê*, odeur; les piles qui sentent) ayant comme caractéristique de comprendre deux électrodes de même nature, en contact avec un électrolyte.

La différence de potentiel est produite par la réaction physique ou chimique ayant lieu, entre la substance à déceler et l'électrolyte, au niveau d'une des électrodes, ce qui a pour effet de polariser cette dernière.

C'est ainsi que le système platine-eau-platine se révèle comme un détecteur très sensible des produits acides et basiques. Le courant galvanique est d'un sens pour les vapeurs acides, sauf celles d'acide cyanhydrique et d'hydrogène sulfuré, et de sens contraire pour l'ammoniac, les vapeurs d'amines.

On peut rapprocher ces éléments des montages dits « dead-stop » pour lesquels les électrodes sont aussi de même nature, en platine généralement, mais préalablement polarisées par un courant de faible tension.

En changeant la nature des électrodes et de l'électrolyte, on rend l'osmopile plus particulièrement sensible à certaines substances. C'est ainsi que nous avons mis au point des détecteurs réagissant aux hydrocarbures non saturés et qui sont pratiquement inertes vis-à-vis des hydrocarbures saturés; d'autres sensibles aux dérivés nitrés organiques, à l'oxyde de carbone, au gaz carbonique, au formol, etc.

Les caractéristiques de ces piles sont très proches de celles que nous avons décrites d'autre part ([1]). Les courants galvaniques sont en général faibles, inférieurs à quelques microampères sous quelques millivolts, mais facilement mesurables à l'aide de galvanomètres sensibles. Elles permettent d'atteindre des sensibilités correspondant à des teneurs de l'ordre des parties par million. Leur stabilité conduit également à des méthodes de dosages après étalonnage préalable. Enfin, disposées à l'extrémité d'une colonne de chromatographie gazeuse, elles constituent des montages analytiques très simples présentant une haute spécificité.

Elles s'adressent plus particulièrement à l'analyse des gaz et des vapeurs,

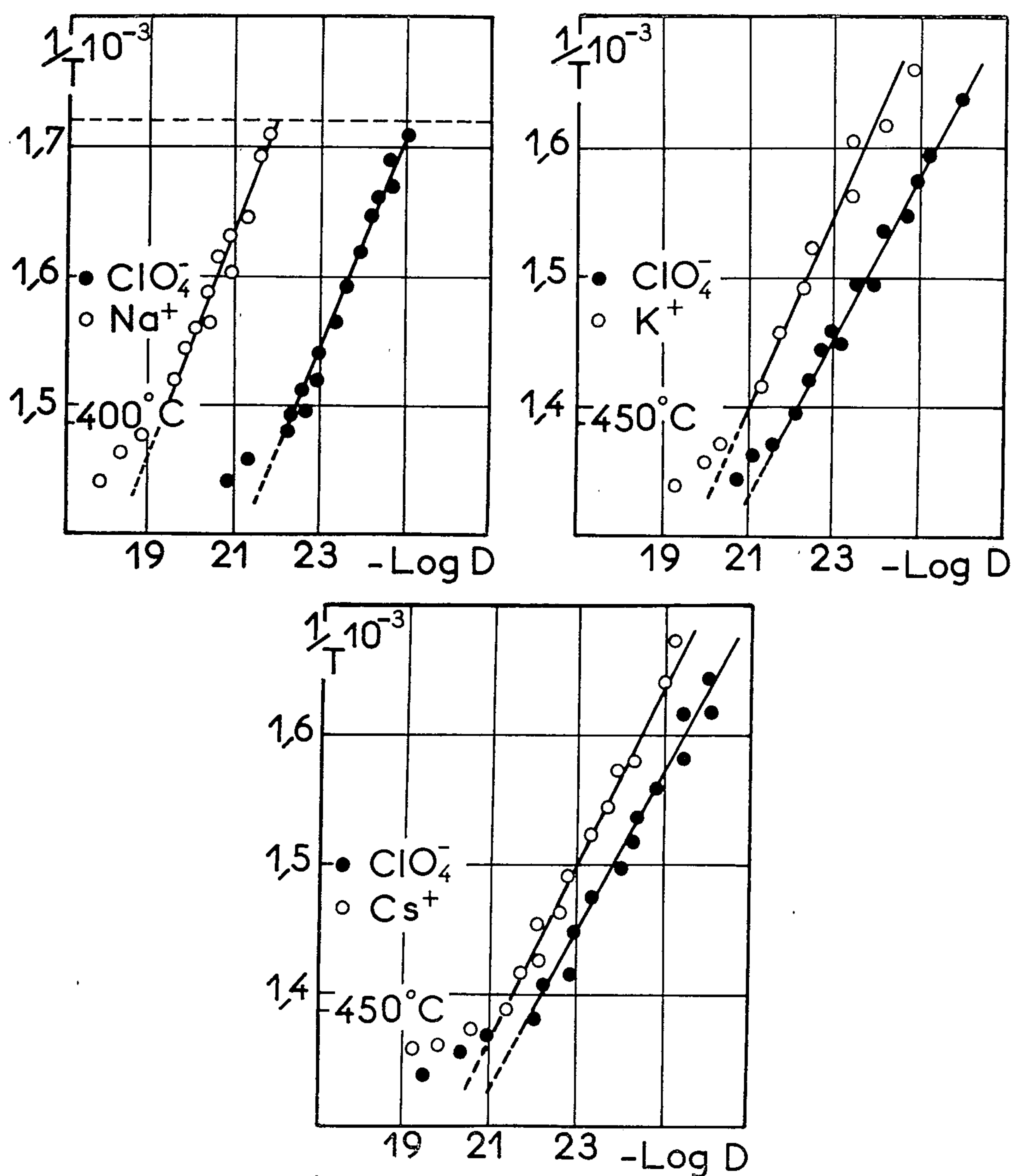
mais elles peuvent également s'appliquer aux liquides et aux solides, ceux-ci étant mis en solution ou dispersés sous la forme d'aérosols.

(*) Séance du 21 décembre 1959.
(1) *Chimie analytique*, 41, 1959, p. 351-358.

(*Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Autodiffusion des ions dans les perchlorates de sodium, de potassium et de césium.* Note (*) de MM. **Jean Cabané** et **Jacques Bénard**, présentée par M. Georges Chaudron.

En vue de déterminer et de comparer les coefficients d'autodiffusion des cations et des anions dans des séries d'halogénures alcalins, plusieurs études ont été faites récemment (1), (2), (3), (4). Il nous a paru intéressant d'étendre les observations à une série de composés ioniques présentant un




Autodiffusion des ions dans les perchlorates de sodium, de potassium et de césium.

anion polyatomique; nous nous sommes adressés dans ce but aux perchlorates de sodium, de potassium et de césium qui se prêtent relativement bien à ces mesures.

L'autodiffusion des ions a été étudiée dans ce travail, en mesurant les coefficients de diffusion des ions radioactifs $^{22}Na^+$, $^{42}K^+$, $^{134}Cs^+$, $^{36}ClO_4^-$ déposés sous forme de perchlorates à la surface des échantillons des sels correspondants. L'ion perchlorate radioactif est préparé par oxydation anodique de chlorure de sodium marqué avec le chlore 36. Après diffusion la distribution des ions radioactifs en profondeur est déterminée par la méthode de découpage des échantillons au microtome. Les mesures sont effectuées sur des agrégats polycristallins obtenus par compression de poudre et traitement à haute température. La compacité de ces échantillons est contrôlée par des mesures de densité et par des examens microscopiques. Dans le cas des perchlorates de potassium et de césium la transformation allotropique (orthorhombique-cubique) s'accompagne d'une variation de volume importante. Pour éviter que la pastille comprimée ne se fissure au cours du traitement préalable de recuit par suite de ce changement de volume, il est nécessaire d'adopter des vitesses d'échauffement et de refroidissement extrêmement lentes (1° par heure).

Les mesures ont été limitées à l'étude de la diffusion dans la phase cubique stable à haute température, car les coefficients d'autodiffusion sont trop faibles au-dessous du point de transformation pour pouvoir être déterminés par cette méthode. On a représenté sur la figure la variation du logarithme népérien des coefficients de diffusion des cations et des anions en fonction de l'inverse de la température absolue dans les trois perchlorates étudiés. Les courbes sont linéaires dans un large domaine de température et les pentes des droites ainsi obtenues permettent de calculer les énergies d'activation d'autodiffusion. Les résultats numériques sont réunis dans le tableau où figurent également pour comparaison ceux obtenus par Laurent et Bénard avec les chlorures alcalins ([4]) ainsi que les points de fusion des sels correspondants. Les énergies sont exprimées en kilocalories par mole.

| | Chlorures. | | | Perchlorates. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Q_{anion}$. | $Q_{cation}$. | $\theta_{fusion}$. | $Q_{anion}$. | $Q_{cation}$. | $\theta_{fusion}$. |
| Sodium ............ | 51,4 | 37 | 803 | 27 | 25 | $\simeq$ 480° |
| Potassium .......... | 46 | 34 | 768 | 32 | 26 | $\simeq$ 580° |
| Césium ............ | 36 | 32 | 638 | 33 | 29 | $\simeq$ 580° |

L'examen de ces nombres montre que, dans le cas des chlorures alcalins, les énergies d'activation d'autodiffusion diminuent quand on passe du sel de sodium au sel de césium. Ce fait peut être attribué à une diminution des forces de liaison quand le rayon du cation augmente, diminution qui se traduit également par un abaissement du point de fusion.

Dans le cas des perchlorates au contraire, les énergies d'activation

d'autodiffusion des deux ions augmentent quand on passe du sel de sodium au sel de césium. Il en est de même des points de fusion qui s'élèvent quand le rayon du cation augmente. Cette comparaison des énergies d'activation d'autodiffusion et des températures de fusion dans les deux séries de composés conduit à admettre que les forces de liaison échangées entre cations et anions sont plus élevées dans le perchlorate de césium que dans le perchlorate de sodium.

Il y a lieu de penser qu'il en est de même pour les autres séries de sels alcalins possédant un anion polyatomique commun, dans lesquelles la température de fusion s'élève avec le volume de l'ion positif.

La figure montre enfin que les coefficients de diffusion des deux ions deviennent anormalement élevés à des températures voisines de 400° C pour le perchlorate de sodium et de 450° C pour les perchlorates de potassium et de césium. Cette anomalie qui est due à la décomposition de l'ion perchlorate fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

[1] D. Mapother, N. Crooks et R. Maurer, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1231.

[2] M. Chema, *Thèse*, Paris, 1954.

[3] J.-F. Laurent et J. Bénard, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1204.

[4] J.-F. Laurent et J. Bénard, *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 1957, p. 7-19.

(*E. N. S. C. P., Laboratoire de Chimie minérale, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation de fluorapatite par hydrolyse du monofluorophosphate de calcium bihydraté* $CaPO_3F, 2H_2O$. Note (*) de MM. **Vu Quang Kinh** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente, nous avons étudié la décomposition du monofluorophosphate de calcium bihydraté par chauffage jusqu'à 900° (1). Nous exposons ici les résultats obtenus par hydrolyse de ce composé entre la température ordinaire et 110°.

Lorsqu'une solution saturée de monofluorophosphate de calcium dans l'eau (11 g/l) est maintenue à la température ordinaire, on observe la

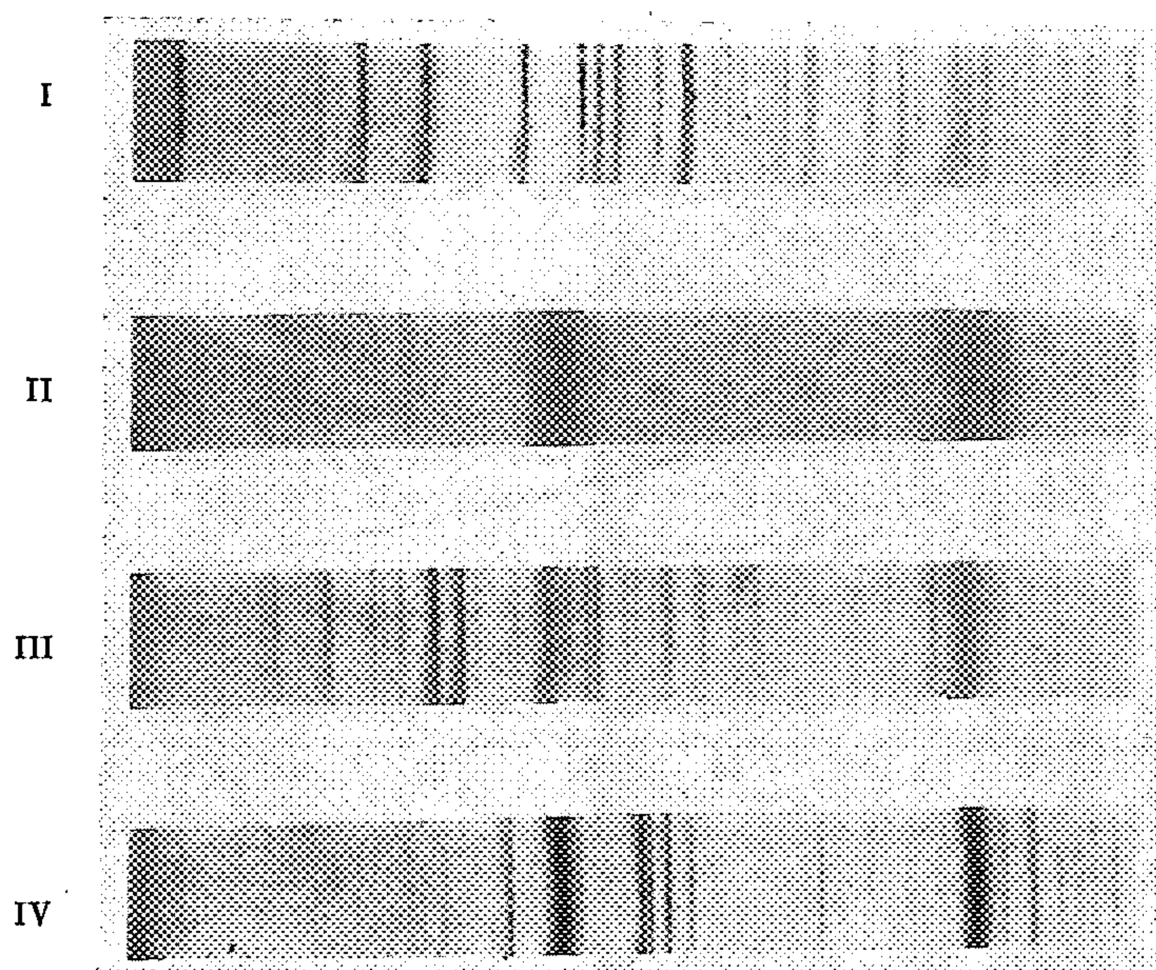



Fig. 1. — Clichés de rayons X.
(I) Monofluorophosphate de calcium bihydraté (1).
(II) Fluorure de calcium très mal cristallisé obtenu par hydrolyse d'une solution de fluorophosphate de calcium à la température ordinaire.
(III) Produits de l'hydrolyse du monofluorophosphate de calcium à la température ordinaire et à l'air ($CaF_2$ très mal cristallisé + phosphate monocalcique hydraté).
(IV) Produits de l'hydrolyse du monofluorophosphate de calcium dans l'eau bouillante ($CaF_2$ mal cristallisé + fluorapatite).

formation lente d'un précipité de fluorure de calcium très mal cristallisé (*fig.* 1, cliché II) et de phosphate monocalcique qui reste en solution.



(I) $$2\,CaPO_3F, 2\,H_2O \rightarrow CaF_2 + Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,H_2O.$$

La formation du phosphate monocalcique permet de suivre la réaction par des mesures du pH des solutions : on voit sur la courbe ainsi obtenue (*fig.* 2, courbe I) que la réaction n'est pas achevée après trois mois d'hydrolyse à 25°.

Il est intéressant de remarquer que cette réaction peut également se produire lorsque le monofluorophosphate est abandonné à l'air à la température ordinaire. On observe en effet dans ce cas, après trois mois, la formation d'un mélange de fluorure de calcium mal cristallisé et de phosphate monocalcique hydraté $Ca(H_2PO_4)_2, H_2O$, que nous avons identifiés par leurs diagrammes de rayons X (*fig.* 1, cliché III). Nous avons d'ailleurs obtenu un mélange identique au cours d'essais de déshydratation du monofluorophosphate de calcium bihydraté dans le toluène bouillant (110°) d'après la méthode de Fetzer [2].

Lorsque la solution saturée de monofluorophosphate de calcium dans

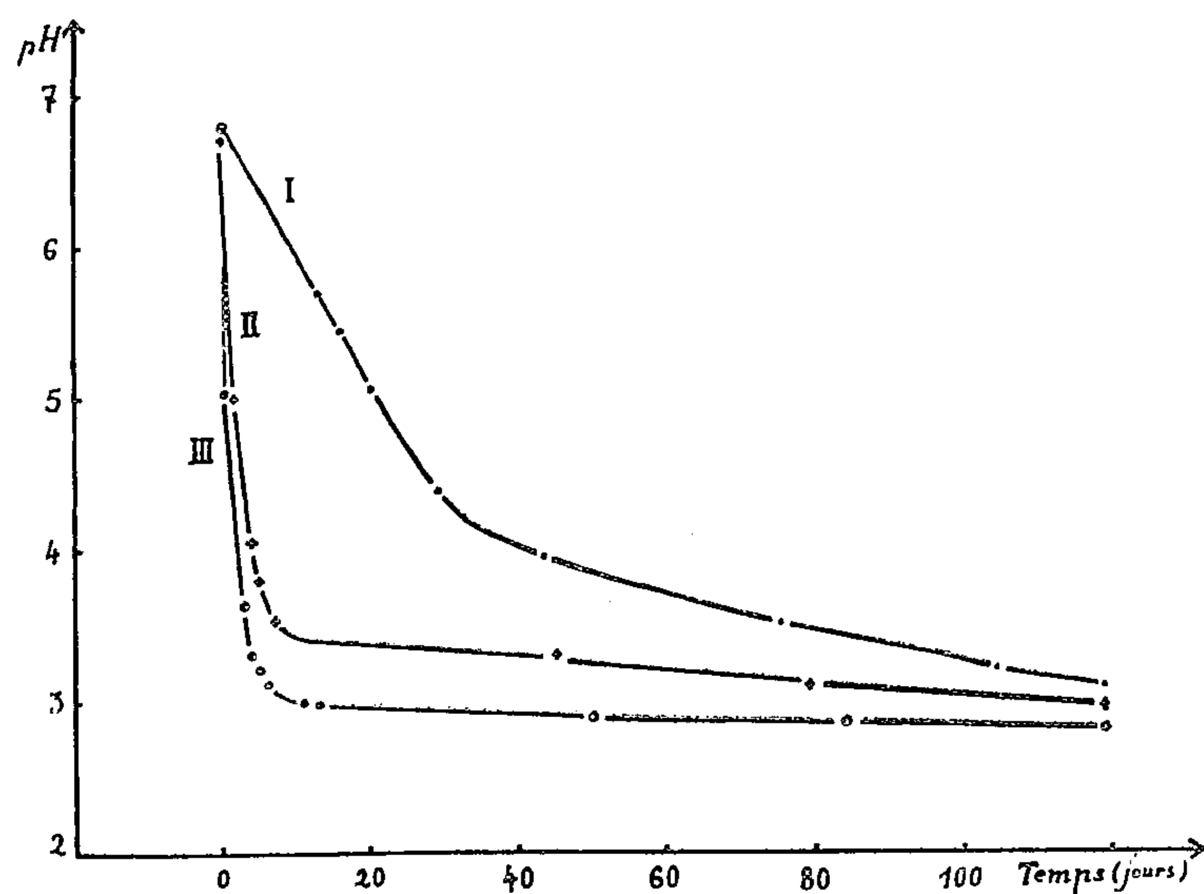



Fig. 2. — Variation du pH avec le temps, des solutions de monofluorophosphate de calcium à 25° (courbe I), 50° (courbe II) et 65° (courbe III).

l'eau est maintenue à une température supérieure à 50°, on observe la formation d'un précipité composé de fluorure de calcium et de fluorapatite (*fig.* 1, cliché IV).

L'analyse des solutions obtenues en cours de réaction montre que le rapport $(PO_4^{---})/(Ca^{++})$ y est supérieur à 2 (rapport correspondant au phosphate monocalcique) : on assiste donc à une formation d'acide orthophosphorique.

Nous avons interprété ces derniers résultats en considérant les phénomènes d'hydrolyse des phosphates de calcium en présence de fluorure de calcium. On sait en effet que le phosphate monocalcique en solution subit la réaction de dédoublement équilibrée suivante [3] :



(II) $$Ca(H_2PO_4)_2 \rightleftharpoons H_3PO_4 + CaHPO_4.$$

On sait également que le phosphate bicalcique réagit, en présence d'eau

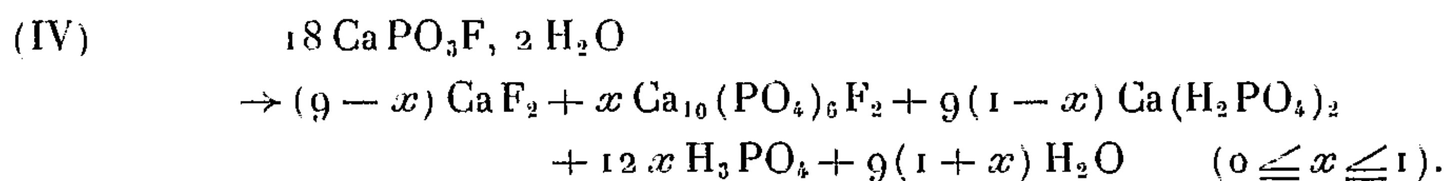
avec le fluorure de calcium, pour donner naissance à la fluorapatite ([4]), suivant l'équation



$$\text{(III)} \qquad 9\,CaHPO_4 + CaF_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 3\,H_3PO_4.$$

Le fluorure de calcium peut donc provoquer un déplacement de l'équilibre (II) en précipitant la fluorapatite : il reste alors de l'acide phosphorique en solution. Ces deux dernières réactions sont beaucoup plus lentes que la réaction (I) : on voit en effet, d'après les courbes (II) et (III) (*fig.* 2), que la formation du phosphate monocalcique suivant la réaction (I) est pratiquement achevée après 8 jours à 65°. Au contraire, la formation de la fluorapatite suivant les équations (II) et (III) nécessite plusieurs mois à cette température. Nous avons vérifié, d'autre part, que les réactions (II) et (III) se produisent même lorsque le phosphate monocalcique se trouve à une concentration très inférieure à celle qui provoque son hydrolyse spontanée (13 g/l) ([3]) : mais dans ce cas la température doit être supérieure à 50°. On conçoit ainsi que la fluorapatite ne se forme pas à la température ordinaire.

Nous avons pu vérifier quantitativement cette interprétation en effectuant les dosages chimiques des solutions et des précipités obtenus après une évolution incomplète du système : cela permet de saisir la formation intermédiaire du phosphate monocalcique. On peut en effet représenter l'ensemble des réactions au cours de leur évolution, par l'équation globale (IV) où figure un coefficient $x$ qui est fonction du degré d'avancement des réactions lentes (II) et (III).



$$\text{(IV)} \qquad 18\,CaPO_3F,\ 2\,H_2O \rightarrow (9-x)\,CaF_2 + x\,Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 9(1-x)\,Ca(H_2PO_4)_2 + 12\,x\,H_3PO_4 + 9(1+x)\,H_2O \qquad (0 \leqq x \leqq 1).$$

Le coefficient $x$ peut être obtenu par la détermination des proportions relatives de fluorure de calcium et de fluorapatite dans le précipité : nous avons effectué cette détermination à l'aide des rayons X.

Nous avons ensuite vérifié que les différents composés formés par l'hydrolyse du monofluorophosphate de calcium se trouvent bien dans les proportions prévues par l'équation (IV).

*En conclusion*, le monofluorophosphate de calcium bihydraté s'hydrolyse, dès la température ordinaire, en phosphate monocalcique et en fluorure de calcium. Si la température est supérieure à 50°, ces deux derniers composés réagissent, en présence d'eau, pour donner naissance à la fluorapatite.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

([1]) Vu Quang Kinh et G. Montel, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 117.

([2]) W. R. Fetzer, *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 1062-1069.

([3]) A. Sanfourche et B. Focet, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1652.

([4]) G. Montel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953 M, p. 506.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle série de thiospinelles, de formule générale* $M^{I}Al_5S_8$. Note (*) de MM. **Jean Flahaut**, **Louis Domange** et **Madjid Ourmitchi**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le sulfure d'aluminium se combine avec les sulfures $Cu_2S$, $Ag_2S$ et $Li_2S$ en donnant des composés de formule générale $MAl_5S_8$. Ceux-ci possèdent tous la même structure cristalline cubique, appartenant au type des spinelles. Les cations ont une répartition normale dans le cas de $LiAl_5S_8$ et $AgAl_5S_8$, et désordonnée avec $CuAl_5S_8$.

Hahn a montré en 1953 que le sulfure d'aluminium peut se combiner avec les sulfures des éléments du groupe I *b* : $Cu_2S$ et $Ag_2S$, pour former des composés de formule générale $MAlS_2$. Ceux-ci sont quadratiques, et appartiennent au type cristallographique de la chalcopyrite. Nous avons constaté, en modifiant les proportions relatives des sulfures constituants, qu'il existait en plus de la précédente, une deuxième série de combinaisons. La comparaison des spectres de rayons X de ces diverses préparations permet de situer sa formule au voisinage de $M_2S, 5Al_2S_3$, soit $MAl_5S_8$. Des essais semblables effectués avec le sulfure de lithium nous ont montré l'existence du composé $LiAl_5S_8$. Par contre, nous n'avons pu isoler des combinaisons analogues avec les sulfures alcalins, ou en remplaçant le soufre par le sélénium, ou l'aluminium par le gallium.

La préparation de ces composés est simple : on chauffe vers 1 000 à 1 100° un mélange des deux métaux dans un courant d'hydrogène sulfuré sec. Avec le lithium, cependant, il est préférable d'utiliser un mélange de sulfure de lithium $Li_2S$ et d'aluminium. Les sulfures doubles sont obtenus fondus, et toujours bien cristallisés. Le sulfure d'aluminium et de cuivre est jaune d'or, ceux d'argent et de lithium sont en cristaux incolores et donnent une poudre grise. Le sulfure d'aluminium et de lithium s'altère rapidement à l'humidité atmosphérique, et est attaqué par l'eau froide. Les deux autres sont nettement plus résistants, et peuvent être manipulés sans précaution spéciale; ils ne sont sensiblement pas attaqués par l'eau.

Le spectre de rayons X de ces trois composés est du même type. Il est cubique, les paramètres possédant les valeurs ci-dessous :

| | $a$ (KX). | $d_{th}$. | $d_{exp}$. |
|---|---|---|---|
| $CuAl_5S_8$ .......... | $9{,}936 \pm 0{,}004$ | 3,06 | 3,01 |
| $AgAl_5S_8$ .......... | $10{,}032 \pm 0{,}004$ | 3,26 | 3,19 |
| $LiAl_5S_8$ .......... | $9{,}976 \pm 0{,}007$ | 2,65 | 2,49 |

Le spectre présente les extinctions caractéristiques des spinelles. On peut remarquer à ce sujet que les formules des composés ci-dessus sont comparables à celles des spinelles $AB_2S_4$; pour huit ions soufre, on a dans chaque cas six cations. Des exemples semblables sont bien connus parmi les oxydes; citons $LiAl_5O_8$ et $LiFe_5O_8$.

Nous avons confirmé cette observation par le calcul des intensités des raies des spectres. Dans la structure des spinelles, la position des anions fait intervenir un paramètre $u$, dont la valeur idéale pour un empilement compact est de 0,375, mais qui présente le plus souvent une valeur un peu supérieure. La valeur $u = 0{,}385$ est en meilleur accord avec les résultats expérimentaux que $u = 0{,}375$ et $u = 0{,}395$. Il n'a pas été possible de préciser davantage.

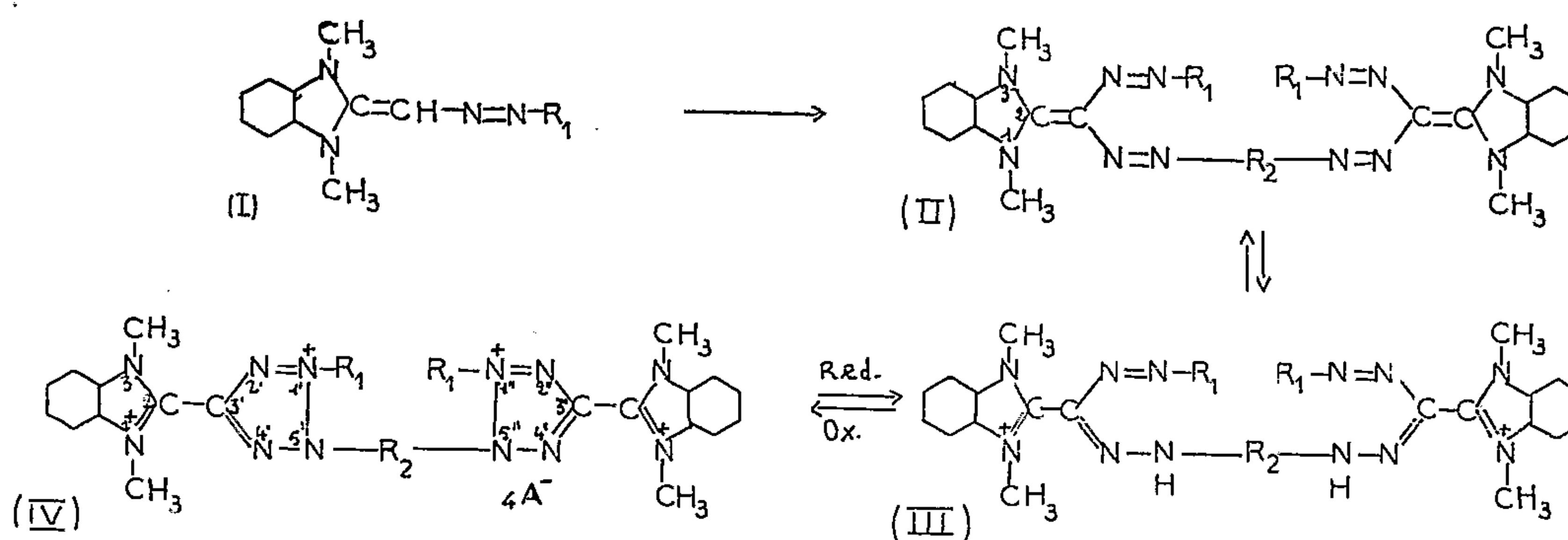
On sait d'autre part que dans les spinelles $AB_2S_4$, les cations $A^{II}$ et $B^{III}$ sont disposés sur deux séries de sites : tétraédriques et octaédriques, avec plusieurs possibilités de distribution. La structure est normale lorsque les cations $A^{II}$ occupent tous les sites tétraédriques, et les cations $B^{III}$ les sites octaédriques; elle est inverse lorsque la moitié des cations $B^{III}$ occupe tous les sites tétraédriques, les sites octaédriques étant remplis par le restant des cations $B^{III}$ et les cations $A^{II}$ disposés au hasard. En plus de ces cas extrêmes, des dispositions intermédiaires peuvent être observées, en particulier lorsque les deux sortes de cations sont distribuées au hasard sur tous les sites possibles. Les calculs d'intensité montrent que pour les sulfures étudiés ici, la structure directe (MAl) $(Al)_4S_8$ est réalisée avec M = Ag ou Li. Dans ce cas il faut évidemment admettre que les cations monovalents et le cinquième des ions $Al^{3+}$ sont distribués au hasard sur tous les sites tétraédriques. Avec le spinelle de cuivre, les intensités observées ne sont pas compatibles avec les structures directe et inverse, mais avec une structure intermédiaire. Effectivement on trouve un bon accord, dans l'hypothèse d'une répartition complètement désordonnée des deux cations sur les deux séries de sites : $(Cu_{2/3}Al_{4/3})$ $(Cu_{4/3}Al_{8/3})S_8$. Cette possibilité n'est rencontrée habituellement que lorsque les deux séries de cations présentent des rayons voisins : c'est précisément le cas des ions $Cu^+$ et $Al^{+3}$.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Diformazanes et sels de bis-tétrazolium dérivés des sels de triméthyl-1.2.3 benzimidazolium.* Note (*) de M^lle **Marie-Thérèse Le Bris** et M. **Henri Wahl**, présentée par M. Marcel Delépine.

On décrit la synthèse, à partir d'arylazo méthylène-2 diméthyl-1.3 dihydrobenzimidazoles, de colorants tétrazoïques, tautomères de bis-formazanes, et leur transformation, par oxydation, en sels de bis-tétrazolium.

Les nombreuses études effectuées depuis quelques années sur les sels de tétrazolium [1], témoignent de l'importance prise par ces produits, spécialement dans le domaine biologique, où ils constituent une classe




| $R_2$= | | $OCH_3$ … $OCH_3$ | Cl … Cl | $CH_3$ … $CH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| Tétrazoïques II | $R_1=C_6H_5$ | V | VI | VII |
| | $R_1=C_6H_4NO_2$ | VIII | IX | X |
| Sels de tétrazolium. IV($X=ClO_4$) | $R_1=C_6H_5$ | XI | XII | XIII |
| | $R_1=C_6H_4NO_2$ | XIV | XV | XVI |

unique d'indicateurs d'oxydoréduction, en raison de leur réductibilité par les déhydrogénases.

La synthèse de sels de tétrazolium dérivés des bis-arylazo méthylène-2 diméthyl-1.3 dihydrobenzimidazoles a été réalisée par H. Wahl [2], qui a montré que ces sels régénèrent les colorants initiaux par réduction en milieu neutre. Une étude parallèle a été faite en série benzothiazolique [3].

Toutefois, tous les colorants utilisés jusqu'ici sont des orangés et des rouges, difficilement utilisables pour les examens histochimiques, car ils se distinguent mal de la teinte du sang et des tissus animaux. C'est pourquoi nous avons cherché à obtenir des colorants permettant des contrastes mieux marqués, c'est-à-dire des violets et des bleus.

Nous avons pensé arriver à ce résultat en préparant des tétrazoïques,

TABLEAU I.

*Bis-[(phénylène azo) (arylazo) méthylène-2 diméthyl-1.3 dihydrobenzimidazoles]* (II).

| | Solvant et aspect. | F (°C). | Spectres (diméthyl formamide). λ(μ.) | ε.$10^{-4}$. | Formule brute et P. M. | Analyse. % calculés. N. | C. | H. | % trouvés. N. | C. | H. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (V) | Pyridine/eau. Fers de lances vert foncé | 206 | 560 | 8,00 | $C_{46}H_{42}O_2N_{12}$ 794 | 21,16 | 69,52 | 5,29 | 21,06 | 69,78 | 5,34 |
| (VI) | Pyridine/eau. Fers de lances vert foncé, reflets acier | 203-204 | 568 | 10,56 | $C_{44}H_{36}N_{12}Cl_2$ 803 | 20,92 | Cl : 8,84 | - | 20,73 | Cl : 8,66 | - |
| (VII) | Pyridine/eau. Plaquettes vert foncé, reflets acier | 219,5 | 564 | 9,73 | $C_{46}H_{42}N_{12}$ 762 | 22,05 | 72,44 | 5,51 | 21,93 | 72,48 | 5,86 |
| (VIII) | Pyridine. Tablettes vert foncé, reflets mordorés | 286,5-287 | 437<br>635 | 2,35<br>12,60 | $C_{46}H_{40}O_6N_{14}$ 884 | 22,17 | 62,44 | 4,52 | 22,25 | 62,22 | 4,19 |
| (XI) | Chloroforme/heptane | 284,5-286 | 428<br>625 | 2,40<br>12,10 | $C_{44}H_{34}O_4N_{14}Cl_2$ 893 | 21,95 | 59,13<br>Cl : 7,95 | 3,81 | 21,49 | 59,24<br>Cl : 7,50 | 4,06 |
| (X) | Pyridine/eau. Plaquettes vert foncé | 297-298 | 430<br>633 | 2,29<br>11,97 | $C_{46}H_{40}O_4N_{14}$ 852 | 23,01 | 64,79 | 4,69 | 22,80 | 64,47 | 4,57 |

TABLEAU II.

*Tétraperchlorates de* $N'_1N''_1$*-diaryl* $N'_5N''_5$*-p.diphénylène* $C'_3C''_3$*-di(diméthyl-1.3)-benzimidazolium bis-tétrazolium* (IV A = $ClO_4$).

| | Aspect. | Formule brute et P. M. | Analyse. % calculés. N. | Cl. | % trouvés. N. | Cl. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (XI) | Tablettes jaune citron (*) | $C_{46}H_{42}O_{18}N_{12}Cl_4$ 1 192 | 14,09 | 11,91 | 14,09 | 11,84 |
| (XII) | Microcristaux blanc jaunâtre (*) | $C_{44}H_{36}O_{16}N_{12}Cl_6$ 1 201 | 13,99 | 17,74 | 14,01 | 17,93 |
| (XIII) | Plaquettes jaune paille (*) | $C_{46}H_{42}O_{16}N_{12}Cl_4$ 1 160 | 14,48 | 12,24 | 14,33 | 12,11 |
| (XIV) | Losanges jaune citron (*) | $C_{46}H_{40}O_{22}N_{14}Cl_4$ 1 282 | 15,29 | 11,08 | 15,10 | 11,24 |
| (XV) | Plaquettes rouges (*) | $C_{44}H_{34}O_{20}N_{14}Cl_6$ 1 291 | 15,18 | 16,50 | 15,07 | 16,47 |
| (XVI) | Aiguilles jaune pâle (*) | $C_{46}H_{40}O_{20}N_{14}Cl_4$ 1 250 | 15,68 | 11,36 | 15,69 | 11,35 |

(*) Tous ces produits cristallisent dans l'acide acétique dilué en présence d'un peu d'acide perchlorique.

en remplaçant dans une partie de la molécule les amines simples habituellement diazotées, par des diamines, bases pour bleus classiques; des synthèses similaires ont déjà été réalisées avec succès, entre autres par Ried et ses collaborateurs [4].

Effectivement, la copulation de divers sels de tétrazonium sur les monoazoïques I [5], a donné naissance à des tétrazoïques II, tautomères en milieu acide des diformazanes III; leurs teintes, en solutions organiques, varient du violet au bleu intense, la présence de groupes nitrés déplaçant la teinte vers le bleu. La copulation a lieu en milieu pyridique, ce qui assure une alcalinité suffisante sans altérer le sel de tétrazonium, de sorte que les produits de la réaction sont uniquement des pseudo-diformazanes, sans trace des monoformazanes obtenus par certains auteurs [6]. Les différentes diamines utilisées : benzidine, *o*, *o'*-dianisidine, *o*, *o'*-tolidine, *o*, *o'*-dichlorobenzidine, conduisent, pour un même monoazoïque initial, à des colorants sensiblement de même teinte, ce que confirme la similitude des courbes d'absorption; leur intensité, traduite par le coefficient d'extinction moléculaire $\varepsilon$ est nettement supérieure à celle de tous les disazoïques préparés précédemment. Ils sont souvent difficiles à purifier, notamment les dérivés de la benzidine qu'il ne nous a pas été possible de faire cristalliser. Les principaux caractères de ces colorants sont réunis dans le tableau I.

L'oxydation de ces produits par le nitrite d'isoamyle a lieu plus ou moins rapidement, en milieu acétique et à froid. Les sels de bis-tétrazolium IV ont été isolés sous forme d'halogénures très solubles dans l'eau et les alcools. Pour préparer des sels analytiquement purs, on a précipité les tétraperchlorates, insolubles dans l'eau, plus stables à la lumière et moins hygroscopiques. Ils présentent une saveur très amère caractéristique, s'altèrent rapidement si on les chauffe à la lumière et détonnent à haute température. Quelques données sur ces sels sont réunies dans le tableau II ci-avant.

L'étude des propriétés de ces produits se poursuit actuellement.

(*) Séance du 21 décembre 1959.
(1) NINEHAM, *Chem. Rev.*, 55, 1955, p. 356.
(2) WAHL, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1949.
(3) WAHL et LE BRIS, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1585.
(4) RIED et coll., *Lieb. Ann.*, 581, 1953, p. 16 et 29.
(5) LE BRIS et WAHL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 343.
(6) TSOU et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 6139.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité du thiazole et du diméthyl-4.5 thiazole vis-à-vis des radicaux libres phényle et phényle substitués.* Note (*) de Mme **Jacqueline Vitry**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude de la réactivité du cycle thiazolique vis-à-vis des radicaux libres est intéressante au double titre de la synthèse hétérocyclique et de la connaissance de la structure et de la réactivité de ce composé. Nous avons soumis le thiazole et le diméthyl-4.5 thiazole à l'action de radicaux libres phényl, *p*-nitrophényl et *p*-méthoxyphényl et constaté que la réactivité de l'hétérocycle dans ce type de réaction est conforme aux prévisions basées sur l'étude du diagramme moléculaire de ce composé (1).

La production de radicaux libres aryl a été réalisée, soit par décomposition de sels d'aryldiazonium en milieu basique, soit par décomposition thermique du peroxyde de benzoyle.

Étude de la réactivité du thiazole. — *Première méthode.* — Nous avons préparé par la méthode courante, une solution de chlorure de phényldiazonium. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à un mélange, vigoureusement agité, de lessive de soude et de thiazole à la température ambiante. Les proportions de thiazole et de chlorure de phényldiazonium sont environ équimoléculaires. Il y a dégagement d'azote et formation de résines. On continue l'agitation à la température ambiante pendant plusieurs heures pour permettre à la réaction de s'achever. Par entraînement à la vapeur et extraction à l'éther, on obtient une petite quantité d'un mélange huileux dans lequel nous avons pu mettre en évidence la présence de phényl-2 et de phényl-4 thiazole.

Le phényl-2 thiazole a été caractérisé par son point d'ébullition 135-140° sous 18 mm (2), (3) et la formation de son picrate.

Le phényl-4 thiazole, cristallisé à partir d'alcool-eau, est constitué par des cristaux blancs ayant un point de fusion 49-52°, solubles dans l'eau chaude, distillant à 275° sous pression normale (2), (4).

Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence la présence de phényl-5 thiazole par les moyens ordinaires d'analyse. Mais une identification par voie spectrophotométrique devra nous permettre d'établir s'il y a formation de phényl-5 thiazole et quel est le rendement en chacun des isomères.

Le rendement total en phénylthiazole, rapporté à l'aniline, est d'environ 2 %. Nous obtenons essentiellement du phényl-2 thiazole et une quantité moindre de phényl-4 thiazole. Ce fait est à rapprocher de l'ordre dans lequel se placent les valences libres des trois positions du cycle $(2 > 4 > 5)$ (1).

*Deuxième méthode.* — Nous produisons des radicaux libres phényl par

décomposition thermique, en milieu anhydre, du peroxyde de benzoyle. Nous opérons au thermostat, à la température de 105°, et faisons agir du peroxyde de benzoyle sur un excès de thiazole, dans le rapport moléculaire 1/16. Les résines sont moins abondantes qu'avec la première méthode. Par distillation, un peu de benzène est recueilli et l'excès de thiazole enlevé. On saponifie pour hydrolyser le peroxyde qui pourrait ne pas avoir réagi et les benzoates. Par entraînement à la vapeur, extraction à l'éther et distillation on obtient un mélange huileux dans lequel on a pu mettre en évidence la présence de phényl-2 thiazole et de phényl-4 thiazole. Le rendement, rapporté au peroxyde, est d'environ 5 % et nous avons une nette prépondérance du phényl-2 thiazole sur le phényl-4 thiazole, le phényl-5 thiazole n'ayant pu être décelé. Nous espérons améliorer les rendements en modifiant les conditions opératoires (utilisation d'un grand excès de thiazole, sans soude, dans la première méthode; variation de température; expérimentation sous courant d'azote dans la deuxième méthode).

L'étude du comportement du thiazole vis-à-vis de radicaux libres phényl substitués est actuellement en cours.

ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DU DIMÉTHYL-4.5 THIAZOLE. — *a. Action de radicaux p-nitrophényle.* — On verse goutte à goutte une solution de chlorure de *p*-nitrophényldiazonium (0,072 moles) dans un excès de diméthyl-4.5 thiazole (0,71 moles) agité vigoureusement et porté vers 40°. On chauffe au bain-marie à 65° pour achever la réaction. En ajoutant de l'eau on précipite un solide enduit de résines rouges. Après traitement par le charbon actif et plusieurs cristallisations (alcool-eau) on obtient de longues aiguilles jaunes de *p*-nitrophényl diméthyl-4.5 thiazole de point de fusion 169-170° (5). Le rendement, rapporté au diazoïque, est d'environ 35 %. Dans des conditions expérimentales analogues le rendement obtenu avec la pyridine est de 75 % (6).

*b. Action de radicaux p-méthoxyphényle.* — On verse goutte à goutte une solution de chlorure de *p*-méthoxyphényldiazonium (0,081 moles) dans du diméthyl-4.5 thiazole (0,76 moles) agité vigoureusement et porté vers 74° au bain-marie. On chauffe vers 80° pour achever la réaction. Il y a formation de résines. Après entraînement à la vapeur, extraction à l'éther, distillation du diméthyl-4.5 thiazole en excès, on obtient un solide. Après purification, on obtient des cristaux colorés en jaune pâle, de point de fusion 65-66°. Le rendement, rapporté au diazoïque, est d'environ 12 %. Dans des conditions expérimentales analogues, le rendement obtenu avec la pyridine est de 54 % (7).

L'analyse prouve que le solide obtenu est bien le *p*-méthoxyphényl diméthyl-4.5 thiazole : calculé %, C 65,75; H 5,93; N 6,3; S 14,6; trouvé %, C 65,73; H 6,13; N 6,41.

Le spectre infrarouge de ce composé a été enregistré.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) J. METZGER et A. PULLMAN, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1613.

(2) H. ERLENMEYER, C. BECKER, E. SORKIN, H. BLOCH et E. SUTER, *Helv. chim. Acta*, 30, 1947, p. 2060.

(3) K. HUBACHER, *Ann. Chem.*, 259, 1890, p. 234.

(4) G. POPP, *Ann. Chem.*, 250, 1889, p. 279.

(5) B. S. FRIEDMAN, M. SPARKS et R. ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2262.

(6) J. W. HAWORTH, I. M. HEILBRON et D. H. HEY, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 349.

(7) J. W. HAWORTH, I. M. HEILBRON et D. H. HEY, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 358.

*(Faculté des Sciences, Marseille.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction partielle de l'anhydride méthyl-1 cyclohexène-4 dicarboxylique-1.2 par l'hydrure de lithium et d'aluminium.* Note (*) de MM. **Robert Granger** et **Henri Técher**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction de l'anhydride méthyl-1 cyclohexène-4 dicarboxylique-1.2 conduit à la lactone de l'acide méthyl-2 hydroxyméthyl-2 cyclohexène-4 carboxylique dont la structure est établie par transformation en diméthyl-2.2 cyclohexanecarbonamide.

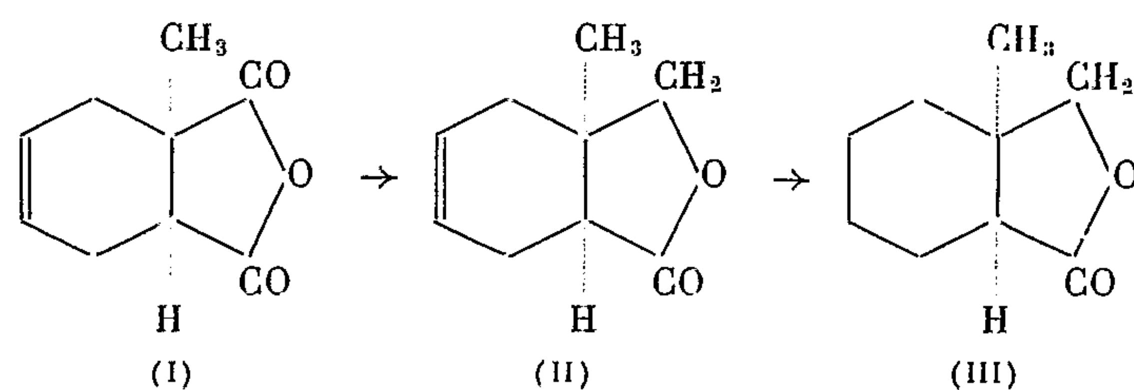
La présente Note a pour objet d'établir que la réduction ménagée de l'anhydride méthyl-1 cyclohexène-4 dicarboxylique-1.2 à l'aide de l'hydrure de lithium et d'aluminium par addition inverse, a lieu sur le carbonyle le plus encombré.

L'orientation de cette réaction est inattendue, car de nombreux exemples montrent que les lactones qui dérivent des anhydrides et des diacides par cette voie résultent de la réduction du carbonyle le plus stériquement accessible [1].

L'attaque du groupement carbonyle voisin du radical méthyle est prouvée grâce à une suite de réactions aboutissant au diméthyl-2.2 cyclohexanecarbonamide identifié avec un échantillon de référence.

1. *Lactone de l'acide méthyl-2 hydroxyméthyl-2 cyclohexène-4 carboxylique.* — L'anhydride méthyl-2 cyclohexène-4 dicarboxylique-1.2 (I), dans lequel les deux carbonyles présentent la disposition cis [2] réduit par l'hydrure de lithium et d'aluminium, conduit à la lactone éthylénique (II). F 46°; $É_{15}$ 139-141° (Rdt 70 %).

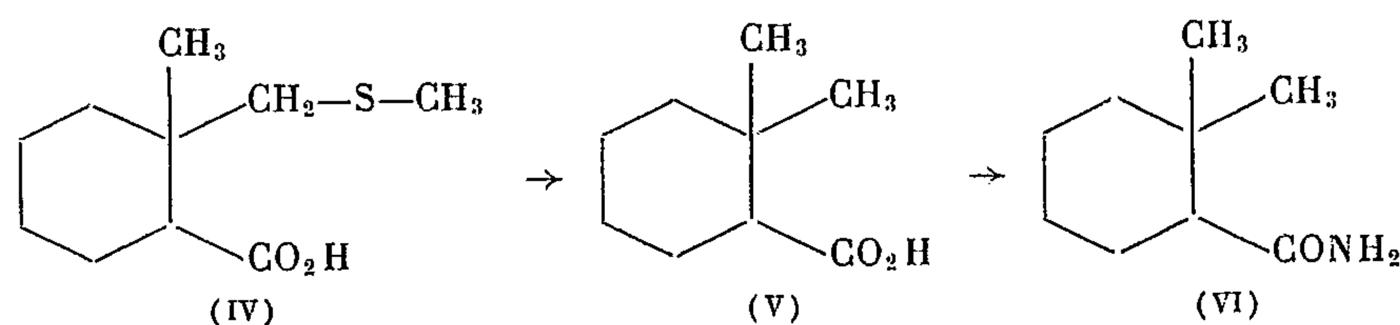
Après hydrogénation au platine, la lactone saturée (III) F 43°, dérivant de l'acide méthyl-2 hydroxyméthyl-2 cyclohexanecarboxylique, présente la même configuration que (II) et (I).



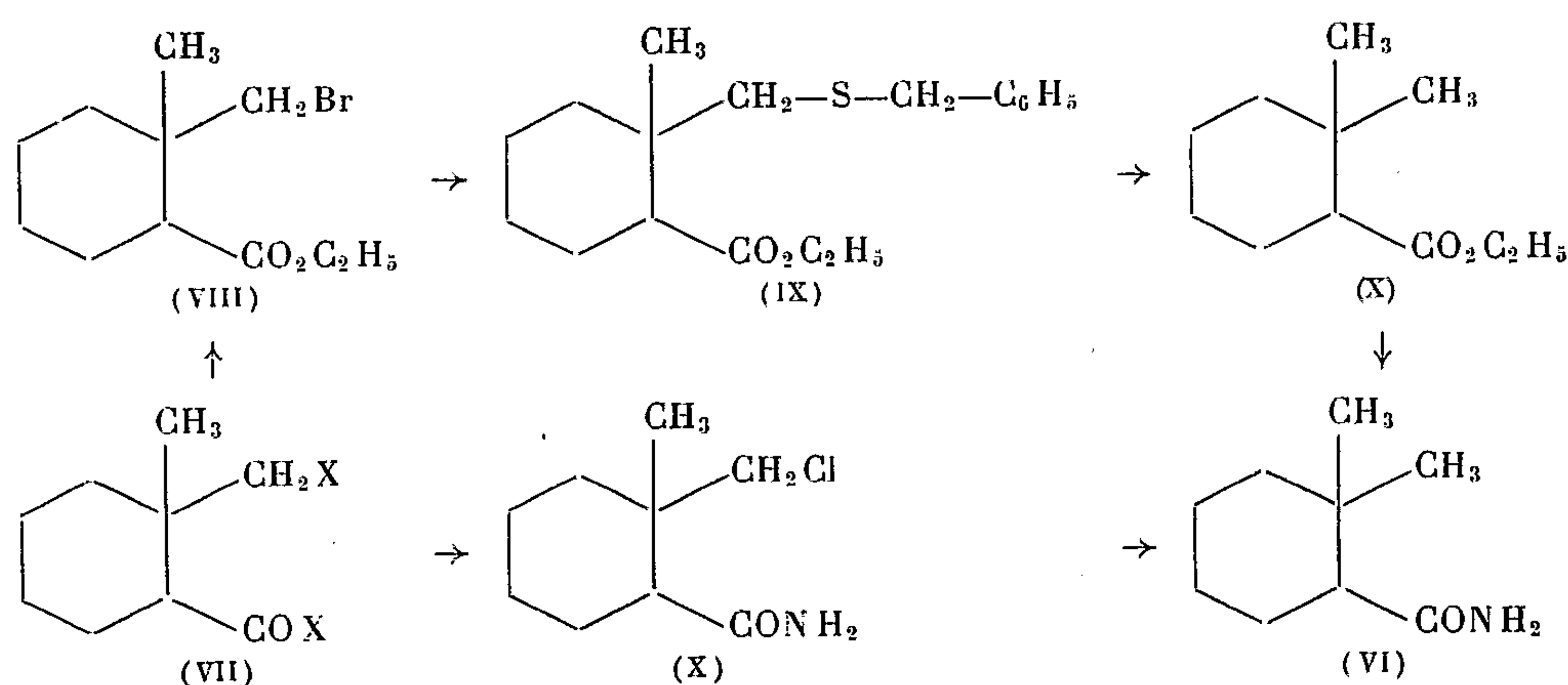

La structure de la lactone (III) a été démontrée par transformation en diméthyl-2.2 cyclohexanecarbonamide en suivant les trois voies ci-après :

1° Le chauffage de la lactone (III), à 260° pendant 2 h, avec le méthanethiol sodé donne l'acide méthyl-2 méthylthiométhyl-2 cyclohexane-

carboxylique (IV). L'hydrogénolyse au nickel Raney ([3]) conduit à l'acide diméthyl-2.2 cyclohexanecarboxylique (V), puis à l'amide F 154° (VI).

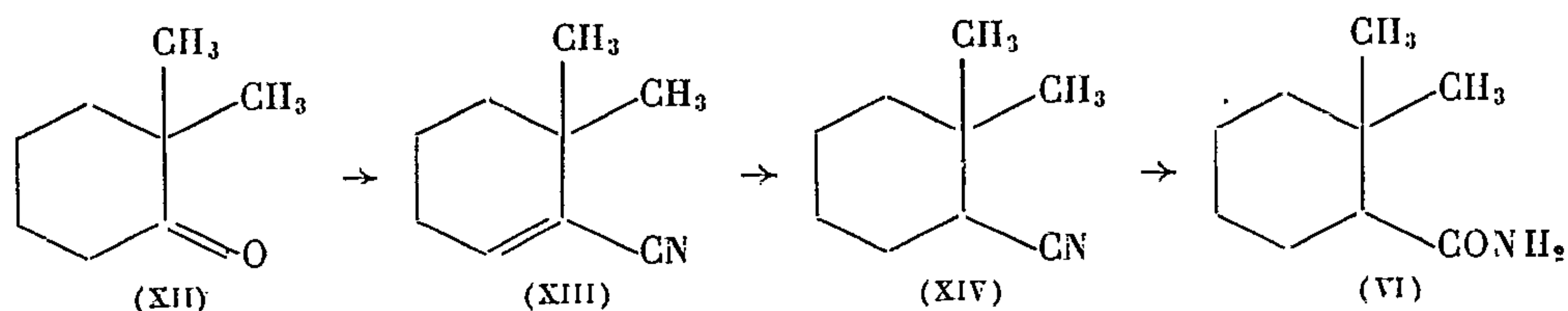



2° Le bromure de l'acide méthyl-2 bromométhyl-2 cyclohexanecarboxylique (VII; X = Br), provenant de l'action de $PBr_5$ sur la lactone (III), réagit avec l'éthanol. Le méthyl-2 bromométhyl-2 cyclohexanecarboxylate d'éthyle formé (VIII) est condensé avec le phénylméthanethiol sodé. Le thio-ester (IX) est soumis à l'hydrogénolyse par le nickel Raney. Le diméthyl-2.2 cyclohexanecarboxylate d'éthyle (X) $É_{22}$ 110-112° est transformé en amide (VI) F 154°.




3° Le chlorure de l'acide méthyl-2 chlorométhyl-2 cyclohexanecarboxylique (VII; X = Cl), soumis à l'action ménagée de l'ammoniaque, engendre le méthyl-2 chlorométhyl-2 cyclohexanecarbonamide F 139° (XI). L'hydrogénation en présence de palladium sur charbon à 5 % a alors pour résultat la formation de l'amide (VI) F 154°.

2. *Diméthyl*-2.2 *cyclohexanecarbonamide.* — La diméthyl-2.2 cyclohexanone (XII) ([4]) conduit au cyano-1 hydroxy-1 diméthyl-2.2 cyclohexane, qui est déshydraté par le mélange chlorure de thionyle-pyridine, en cyano-1 diméthyl-6.6 cyclohexène-1 (XIII) $É_{26}$ 102-104°.



Le nitrile éthylénique est hydrogéné en présence de palladium sur charbon à 5 % en cyano-1 diméthyl-2.2 cyclohexane (XIV). L'hydratation de ce dernier est très difficile; le reflux de la potasse éthanolique 2 N pendant 48 h, donne le diméthyl-2.2 cyclohexanecarbonamide (VI) F 154°. L'acide diméthyl-2.2 cyclohexanecarboxylique $F_{brut}$ 46° [litt. liquide (5)], ne prend naissance qu'en très petite quantité au cours de cette hydrolyse.

L'identité des échantillons d'amides établit la structure de la lactone (III) et, par suite, celle de la lactone (II).

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) F. Weygand, K. G. Kindel et D. Tietjen, *Ber.*, 83, 1950, p. 394; D. S. Noyce et D. B. Denney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5743; C. S. Marvel et J. A. Fuller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1506.

(2) B. Bailey, R. D. Haworth et J. McKenna, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 967.

(3) R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris et K. Folkers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1013.

(4) H. Meerwein et W. Unkel, *Ann. Chem.*, 376, 1910, p. 152.

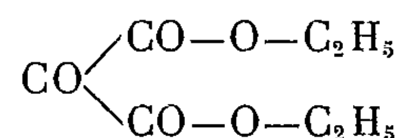
(5) P. B. Talukdar et P. Bagchi, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 25.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des dérivés organocadmiens sur le pyruvate d'éthyle.* Note de MM. **Frank Tatibouët** et **Pierre Fréon**, présentée par M. Marcel Delépine.

Contrairement à la règle générale, les dérivés organocadmiens réagissent sur le groupement cétonique du pyruvate d'éthyle : $CH_3—CO—COO—C_2H_5$, rendu actif par la présence de la fonction ester en position α, sans toucher à celle-ci. On obtient ainsi très facilement les alcools-esters : $R—C(CH_3)(OH)—COO—C_2H_5$.

Nous avons montré récemment (1) que, contrairement à leur comportement général, les dérivés organocadmiens peuvent réagir sur le groupement cétone du mésoxalate d'éthyle :




Les différents groupements C=O voisins exerçant une activation mutuelle les uns sur les autres, celle-ci se trouve renforcée sur le groupement cétonique central. Il devient ainsi capable de réagir facilement sur les dérivés organocadmiens.

Nous avons voulu examiner ce qui se passerait, dans cet ordre d'idées, avec le pyruvate d'éthyle : $CH_3—CO—CO—O—C_2H_5$.

L'activation réciproque des deux groupements CO voisins peut jouer ici en faveur de l'un ou de l'autre de ceux-ci : cétone ou ester. Cependant, les groupements cétoniques étant généralement considérés comme plus réactifs que les esters vis-à-vis des dérivés organométalliques, on peut supposer que le groupement cétonique puisse être le seul bénéficiaire éventuel d'une activation. En effet, au cas où sa réaction deviendrait ainsi possible avec un organocadmien, sa disparition annulerait toute possibilité d'activation pour le groupement ester restant. Celui-ci retrouverait ainsi sa passivité habituelle à l'égard de l'organocadmium, même en présence d'un excès éventuel de ce dernier.

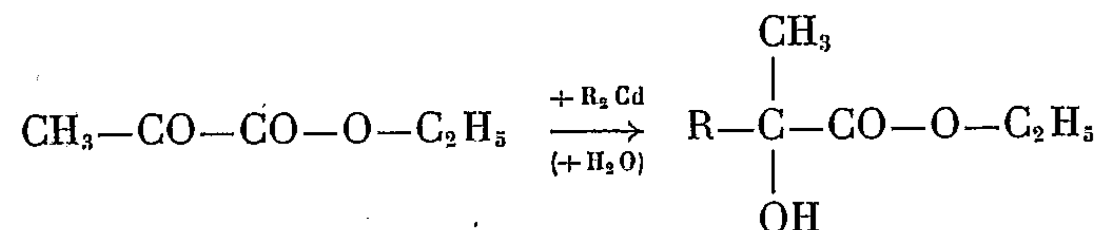
Toutefois, il resterait encore à voir si la présence d'un seul groupement ester, au lieu de deux dans le cas du mésoxalate d'éthyle précédemment étudié, pourrait encore ici activer suffisamment le groupement cétonique, pour l'amener à réagir avec les organocadmiens.

Nous avons donc étudié systématiquement l'action du pyruvate d'éthyle sur une série de dérivés organocadmiens, en opérant dans les conditions suivantes :

On prépare d'abord l'organomagnésien à partir du bromure correspondant. On le dose par iodométrie et ajoute la quantité nécessaire de chlorure de cadmium. Ici encore, le remplacement de l'éther par le benzène n'est nullement nécessaire, surtout qu'on n'opère pas en présence de chlorures d'acides. On ajoute, peu à peu, la quantité théorique de pyruvate

d'éthyle, dissous dans l'éther. La réaction reste vive, même avec les termes supérieurs, et se termine généralement par une prise en masse. Après 3 à 4 h de chauffage à reflux, on décompose par l'acide sulfurique à 10 %, chasse l'éther et distille.

Dans tous les cas, nous avons obtenu l'alcool-ester :



$$CH_3-CO-CO-O-C_2H_5 \xrightarrow[(+H_2O)]{+R_2Cd} R-C(CH_3)(OH)-CO-O-C_2H_5$$

selon les résultats du tableau ci-dessous :

| R. | Composition. | É (°C/mm). | Rdt (%). |
|---|---|---|---|
| $CH_3$ | $C_6H_{12}O_3$ | 144-146/760 | 49 |
| $C_2H_5$ | $C_7H_{14}O_3$ | 157-160/760 | 53 |
| $C_4H_9$ | $C_9H_{18}O_3$ | 83- 85/15 | 57 |
| $C_6H_{13}$ | $C_{11}H_{22}O_3$ | 111-115/13 | 54 |
| $C_7H_{15}$ | $C_{12}H_{24}O_3$ | 125-129/12 | 62 |
| $C_8H_{17}$ | $C_{13}H_{26}O_3$ | 140-142/14 | 65 |

*Conclusions.* — 1° On voit que les dérivés organocadmiens peuvent réagir sur une fonction cétone, lorsque celle-ci possède une fonction ester en position $\alpha$.

2° Les rendements sont même, en moyenne, aussi bons que dans le cas du mésoxalate d'éthyle, et ceci prouve que la présence d'une seule fonction ester apporte encore une activation suffisante.

3° Pratiquement, les rendements paraissent augmenter avec la longueur du radical R, et nous avons vérifié que ceci ne résultait pas d'une meilleure extractibilité par l'éther des termes supérieurs.

4° Enfin, la réaction présente la très grande sélectivité que nous avions escomptée. Dans aucun cas il n'a pu être isolé de produit d'action sur le groupement ester. Seuls les dérivés organomagnésiens présentant un très fort empêchement stérique permettraient d'atteindre un résultat analogue, mais sans exclure toutefois le risque d'obtenir une réaction plus poussée.

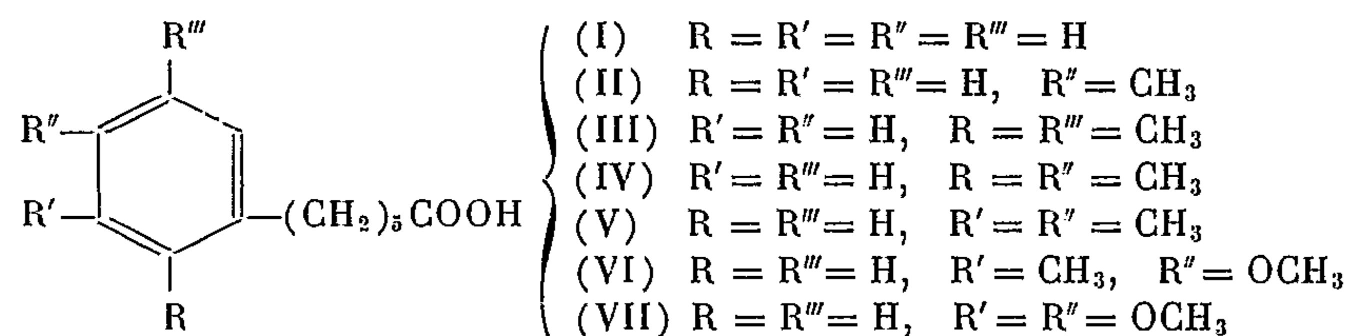
(1) P. Fréon et F. Tatibouët, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1361.

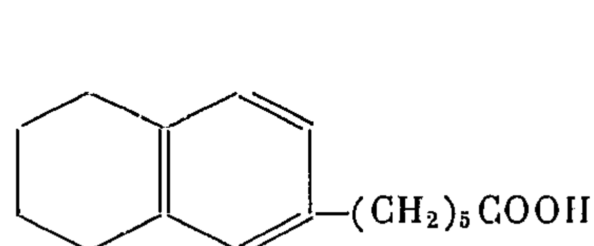
(*Laboratoire Chimie* 9, *P. C. B., Faculté des Sciences,* 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la cyclisation des acides ε-arylcaproïques.* Note de MM. **Robert Legros** et **Paul Cangiant**, présentée par M. Marcel Delépine.

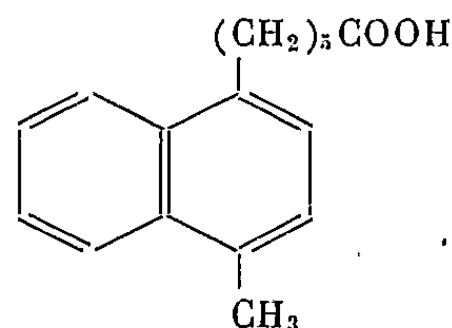
Les auteurs ont étendu la méthode de cyclisation de Gilmore et Horton au domaine des acides ε-arylcaproïques substitués. Les rendements en cétones cycliques sont en général faibles ou presque nuls.

Dans une Note récente ([1]) nous avons montré que la technique de Gilmore et Horton ([2]) convient tout particulièrement pour la cyclisation de la plupart des acides δ-arylvalériques substitués. Nous avons pensé pouvoir utiliser cette méthode à la cyclisation des acides ε-arylcaproïques, acides qui n'ont pu être cyclisés jusqu'à présent qu'au moyen de la méthode des grandes dilutions ([3]). A cet effet nous avons préparé par la méthode de S. Grateau ([4]) et D. Papa et coll. ([5]) les acides suivants : ε-phényl-caproïque (I), ε-(méthyl-4 phényl)-caproïque (II), ε-(diméthyl-2.5 phényl)-caproïque (III), ε-(diméthyl-2.4 phényl)-caproïque (IV), ε-(diméthyl-3.4 phényl)-caproïque (V), ε-(méthyl-3 méthoxy-4 phényl)-caproïque (VI), ε-(diméthoxy-3.4 phényl)-caproïque (VII), ε-(tétralyl-7)-caproïque (VIII), ε-(méthyl-4 naphtyl-1)-caproïque (IX). Les cétones cycliques résultantes sont obtenues avec des rendements ne dépassant pas 15 %, excepté les cétones (XII) et (XIV) dont le rendement est d'environ 60 %. La réduction de ces deux dernières cétones nous a conduit aux hydrocarbures benzo-cycloocténiques correspondants (XVII) et (XVIII).

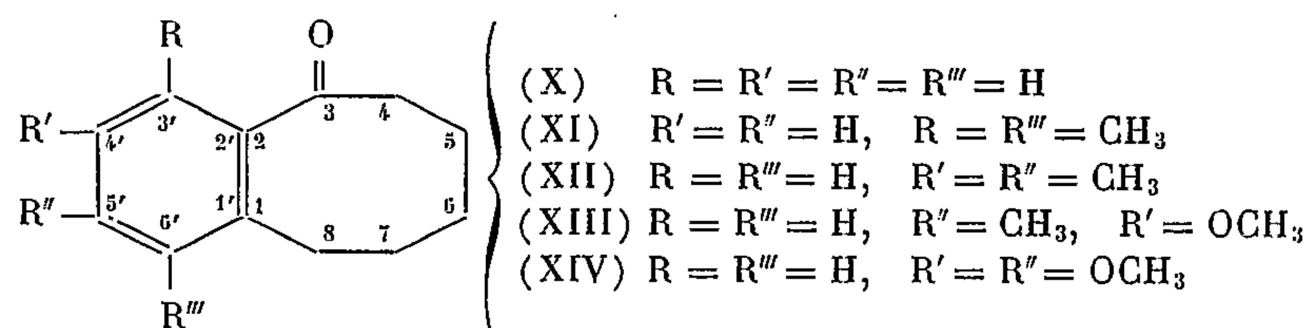


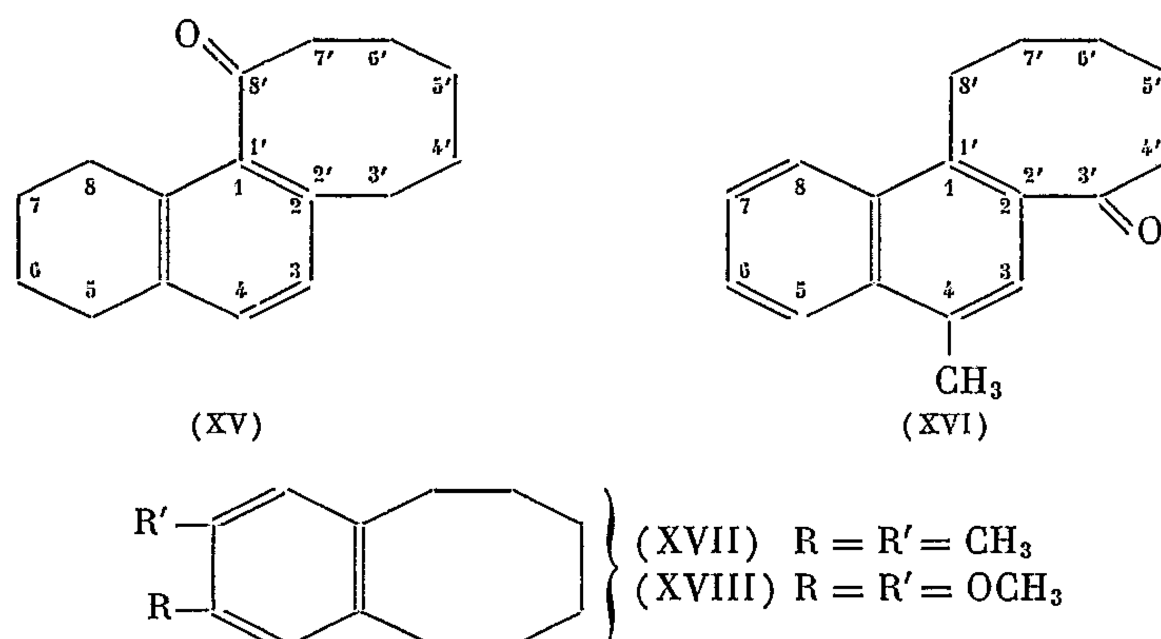



(VIII)



(IX)






*Description des corps nouveaux obtenus.* — (I) déjà décrit (4), (5), $É_{13,7}$ 194,5-195°, $d_4^{19,5}$ 1,0462, $n_D^{18}$ 1,5224, huile. *Amide* $C_{12}H_{17}ON$, paillettes incolores F 106°.

(II) $C_{13}H_{18}O_2$, $É_{14,5}$ 200°, paillettes incolores, F 59°. A la cyclisation nous n'avons obtenu que des traces de la cétone attendue. *Amide* $C_{13}H_{19}ON$, paillettes incolores, F 118°,5.

(III) $C_{14}H_{20}O_2$, $É_{14}$ 208,5-209°, paillettes brillantes, F 38°. *Amide* $C_{14}H_{21}ON$, fines aiguilles feutrées, F 82°.

(IV) $C_{14}H_{20}O_2$, $É_{15,5}$ 210°, cristaux incolores, F 63°.

*Amide* $C_{14}H_{21}ON$, aiguilles feutrées, F 102°. La cyclisation de l'acide (IV) ne donne que des traces de la benzocycloocténone correspondante attendue.

(V) $C_{14}H_{20}O_2$, $É_{14}$ 209°, cristaux incolores, F 62°. *Amide* $C_{14}H_{21}ON$, paillettes nacrées, F 112°.

(VI) $C_{14}H_{20}O_3$, $É_{14}$ 220°, paillettes incolores, F 51°,5. *Amide* $C_{14}H_{21}O_2N$, paillettes nacrées, F 121°.

(VII) $C_{14}H_{20}O_4$, $É_{14}$ 241°, cristaux incolores, F 56°. *Amide* $C_{14}H_{21}O_3N$, paillettes brillantes, F 103°.

(VIII) $C_{16}H_{22}O_2$, $É_{15}$ 239°, $É_3$ 186°, paillettes, F 38°. *Amide* $C_{16}H_{23}ON$, paillettes nacrées, F 115°.

(IX) $C_{17}H_{20}ON$, $É_3$ 220°, paillettes incolores, F 124°.

(X) *Benzo*-1.2 *cycloocténone*-3, $C_{12}H_{14}O$, $É_{14}$ 169-171°, $d_4^{22}$ 1,0217, $n_D^{19,5}$ 1,5342, huile peu colorée. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, $C_{18}H_{18}O_4N_4$, cristaux brun orangé $F_{inst}$ 180° [F 176-177°,5 dans la bibliographie (3)].

(XI) Diméthyl-3'-6' benzo-1.2 cycloocténone-3, $C_{14}H_{18}O$, $É_{15}$ 189-191°, $d_4^{19}$ 1,0276, $n_D^{16,6}$ 1,5378, huile jaune. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone* $C_{20}H_{22}O_4N_4$, cristaux orangé, $F_{inst}$ 168°.

(XII) *Diméthyl*-4'.5' *benzo*-1.2 *cycloocténone*-3, $C_{14}H_{18}O$, $É_{14}$ 183°, grosses aiguilles, F 77°. *Oxime* $C_{14}H_{19}ON$, cristaux incolores, F 119°. *Semicarbazone*, $C_{15}H_{21}ON_3$, cristaux incolores, $F_{inst}$ 190°. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, $C_{20}H_{22}O_4N_4$, paillettes jaune orangé, $F_{inst}$ 197°.

(XIII) *Méthoxy-4′ méthyl-5′ benzo-1.2 cyclooctènone-3*, $C_{14}H_{18}O_2$, $É_{15}$ 182,5-183°, $d_4^{19}$ 1,0666, $n_D^{17,8}$ 1,5534, huile jaune. *Dinitro-2.4 phénylhydrazone*, $C_{20}H_{22}O_5N_4$, paillettes rouge brique $F_{inst}$ 198°,5.

(XIV) *Diméthoxy-4′.5′ benzo-1.2 cyclooctènone-3*, $C_{14}H_{18}O_3$, $É_{15,5}$ 208-209°, cristaux incolores parallélépipédiques, se sublimant sous haut vide, F 105°. *Oxime* $C_{14}H_{19}O_3N$, paillettes incolores, F 82°. *Dinitro-2.4 phénylhydrazone*, $C_{20}H_{22}O_6N_4$, fines aiguilles rouge sang, $F_{inst}$ 159°.

(XV) *Tétrahydro-5.6.7.8 céto-8′ cyclooctèno-1.2, 1′.2′ naphtalène*, $C_{16}H_{20}O$, $É_{13,5}$ 220°, huile incolore très visqueuse, $n_D^{22}$ 1,5825, cette cétone semble s'obtenir de façon univoque. *Dinitro-2.4 phénylhydrazone*, $C_{22}H_{24}O_4N_4$, paillettes brillantes jaune citron, $F_{inst}$ 124°, semble exister sous deux formes polymorphes.

(XVI) *Méthyl-4 céto-3′ cyclooctèno-1.2, 1′.2′ naphtalène*, $C_{17}H_{18}O$, $É_{2,5}$ 189-191°, huile jaune très visqueuse. *Dinitro-2.4 phénylhydrazone*, $C_{23}H_{22}O_4N_4$, cristaux orangé rouge, $F_{inst}$ 158°.

(XVII) *Diméthyl-4′.5′ benzo-1.2 cyclooctane*, $C_{14}H_{20}$, $É_{15}$ 147,5-149°, huile incolore réfringente, cristallisant rapidement, longues aiguilles incolores, F 51°.

(XVIII) *Diméthoxy-4′-5′ benzo-1.2 cyclooctane*, $C_{14}H_{20}O_2$, $É_{13,5}$ 171,5-172°, huile très visqueuse incolore et réfringente, $d_4^{22}$ 1,0615, $n_D^{20,5}$ 1,5488.

Pour conclure, il nous semble que cette méthode ne puisse être généralisée pour la cyclisation des acides ω-arylalcanoïques supérieurs comme la méthode des grandes dilutions l'a permis à R. Huisger et coll. (6).

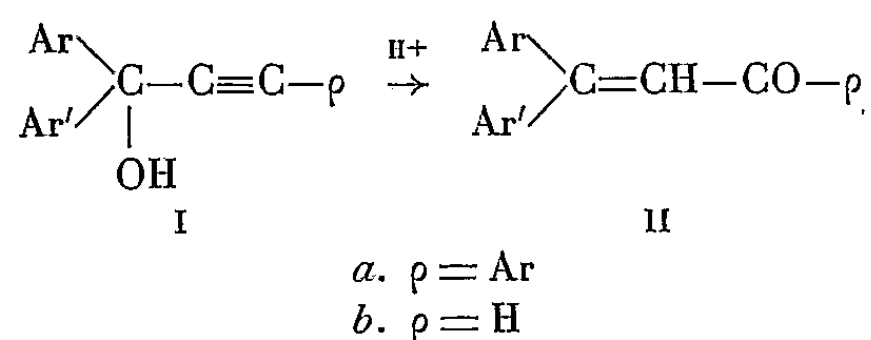
(1) R. Legros et P. Cagniant, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3179.
(2) R. C. Gilmore, J. R. et W. J. Horton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1411.
(3) R. Huisgen et W. Rapp, *Chem. Ber.*, 85, 1952, p. 826.
(4) S. Grateau, *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 947.
(5) D. Papa, E. Schwenk et H. Hankin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 3018.
(6) R. Huisgen, W. Rapp, I. Ugi, H. Walz et I. Glogger, *Liebig's Ann.*, 586, 1954, p. 52.

(*Laboratoire des Hydrocarbures, 2, rue Boussingault, Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition anionotropique des alcools α-mono et polyacétyléniques.* Note (*) de MM. **Wladyslaw Chodkiewicz**, **Paul Cadiot** et **Antoine Willemart**, transmise par M. Charles Dufraisse.

La transposition du type Meyer et Schuster a été appliquée à divers alcools mono, di et triacétyléniques. Cette réaction constitue un moyen pratique de préparation de diarylacroléines, d'acides diarylacryliques et de cétones éthyléniques acétyléniques de la série aromatique. Un moyen commode pour suivre ces transpositions est proposé.

La transposition anionotropique des alcools α-acétyléniques du type I*a* conduit aux cétones α-éthyléniques II*a*. Cette réaction décrite pour la première fois par K. Meyer et K. Schuster a été bien étudiée par la suite [2], [3].



Elle a été étendue par G. F. Hennion et B. R. Fleck [4] à la préparation de deux aldéhydes éthyléniques II*b*.

Une série d'études récentes, dans notre laboratoire, ayant mis à notre disposition des « ols » α-mono et polyacétyléniques aromatiques, il nous a paru intéressant d'apporter une contribution à la généralisation de cette transposition.

Les résultats obtenus à partir des diaryl-propynols I*b* sont résumés dans le tableau ci-dessous

| | | | | Diarylacroléines II*b*. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ar. | Ar'. | Solvant. | T (°C). | t (mn). | Rdt (%). | $F_{inst}$ (°C). |
| $C_6H_5$— | $C_6H_5$— | Éthanol (*b*) | Ébullition | 5 | 96 | 44 [44,5 [2]] |
| $C_6H_4$—$C_6H_4$ (biphénylène) | | Dioxanne (*b*) | » | $\frac{1}{2}$ | 54 | 120 [117,5 [2]] |
| $C_6H_5$— | *p*.$NO_2C_6H_4$— | *Id.* | » | 5 | 95 | 91 |
| $C_6H_4$—CO—$C_6H_4$ (cyclique) | | *Id.* | 20 | 15 | 64 | 151 |
| *p*$(CH_3)_2N.C_6H_4$— | *p*$(CH_3)_2N.C_6H_4$— | Acide acétique (*c*) | Ébullition | 1 | 44 (*d*) | 172 [172 [5]] |

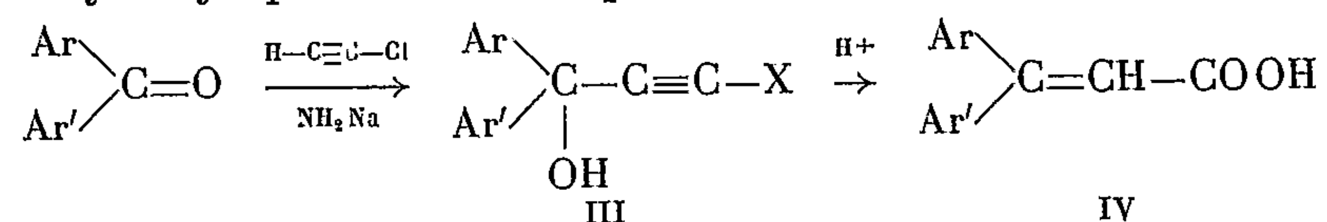
(*a*) Temps de réaction totale.

(*b*) Addition de 5% d'un mélange $SO_4H_2$—$H_2O$ 3 : 1 en volume.

(*c*) Sans addition d'acide sulfurique.

(*d*) Dans ce cas particulier la transposition s'effectue avec un rendement de 60% par chromatographie lente sur alumine basique.

La transposition des carbinols halogénés III fournit directement les acides diarylacryliques IV correspondants :




Les composés III (où X=Cl), dont la formation paraît impossible par action directe des hypochlorites alcalins ([6]), ont été préparés en condensant les cétones aromatiques sur le chloracétylène dans l'ammoniac liquide selon un procédé récemment décrit par H. G. Viehe ([7]). Les essais effectués en solution dioxannique en présence d'acide sulfurique (1 % en volume) ont fourni les résultats suivants :

| | | | Acides diarylacryliques IV. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ar. | Ar'. | X. | T (°C). | t (mn) (*a*). | Rdt (%). | $F_{inst}$ (°C). |
| $C_6H_5$— | $C_6H_5$— | —Cl | Ébullition | 3 | 60 (*b*) | 163 [160 ([4])] |
| $C_6H_5$— | $C_6H_5$— | —Br | » | 5 | 71 | |
| $C_6H_4$—$C_6H_4$ (reliés) | | —Cl | » | 3 | 46 (*b*) | 233 [227 ([4])] |
| $C_6H_4$<(CO)>$C_6H_4$ | | —Cl | 65 | 5 | 32 | 209 |
| $C_6H_4$<(CO)>$C_6H_4$ | | —Br | 65 | 5 | 28 | 209 |
| $C_6H_5$— | *p*.$NO_2C_6H_4$— | —Cl | Ébullition | 15 | 71 | 164 |

(*a*) Temps de réaction complète.
(*b*) Transposition sur le carbinol brut.

La transposition du triphényl-1.1.5 pentadiène-2.4 ol-1 (I, ρ=—C≡C—$C_6H_5$) affecte la triple liaison en α du groupe hydroxyle et fournit la triphényl-1.1.5 pentène-1 yne-4 one-3 (II, ρ=—C≡C—$C_6H_5$). Nous nous sommes assurés de l'identité de cette cétone en la préparant par une voie différente : condensation du magnésien du phénylacétylène sur le chlorure de diphénylacryloyle.

Nous avons étendu ce résultat à plusieurs composés de structures analogues :

| Alcools I. | | | Cétones II. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ar. | Ar'. | ρ. | T (°C). | t (mn) (*a*). | Rdt (%). | $F_{inst}$ (°C). |
| $C_6H_5$— | $C_6H_5$— | —CH=CH($C_6H_5$)$_2$ | 20 | 5 (*b*) | 99 | 154 [154 ([8])] |
| $C_6H_5$— | $C_6H_5$— | —C≡C—$C_6H_5$ | Ébullition | 1 (*c*) | 81 | 133 |
| $C_6H_4$—$C_6H_4$ (reliés) | | —C≡C—$C_6H_5$ | » | 2 (*b*) | 78 | 144 |
| $C_6H_5$— | *p*.$NO_2C_6H_4$— | —C≡C—$C_6H_5$ | » | 7 (*c*) | 23 (*d*) | 145 |
| $C_6H_5$— | $C_6H_5$— | —(C≡C)$_2$—$C_6H_5$ | » | 3 (*b*) | 53 | 110 |

(*a*) Temps de réaction totale.
(*b*) $H_2SO_4$ : 1% en volume.
(*c*) $H_2SO_4$ à 5% en volume.
(*d*) Formation en quantité notable d'un produit secondaire dont l'étude est en cours.

Les alcools α-acétyléniques diarylés et leurs produits de transposition présentent généralement des réactions d'halochromie sous l'influence de l'acide sulfurique en solution benzénique ou tétrachlorocarbonique [9], [10]; celle de l'alcool étant la plus intense. L'utilisation de ces phénomènes permet de déterminer l'ordre de grandeur des temps minimaux de transposition, et de classer les substituants par ordre d'influence sur la vélocité de celle-ci.

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous quelques exemples parmi les plus démonstratifs que nous avons essayés (sol 0,2 M dans le dioxanne, 5 % de $H_2SO_4$ à 75 %, 50°).

| Ar. | Ar'. | | Coloration d'halochromie. Alcools I. | Cétones II. | Transposition totale t (mn). |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5$— | $p.CH_3O.C_6H_4$— | H— | Brun | Jaune vert | < 0,5 |
| $C_6H_5$— | $C_6H_5$— | $C_6H_5$— | Rouge orangé | Jaune | 1 |
| $C_6H_5$— | $C_6H_5$— | H— | Vert | Jaune vert | 6 |
| $C_6H_5$— | $p.Br.C_6H_4$— | H— | » | » | 20 |
| $C_6H_5$— | $p.NO_2.C_6H_4$— | H— | » | » | 240 |

Ces chiffres confirment en particulier des observations antérieures [9], [11] relatives à l'influence accélératrice des groupes à effet + E (—$OCH_3$) et retardatrice de ceux à effet — E (—$NO_2$), pour la substitution en *p* des noyaux aryles.

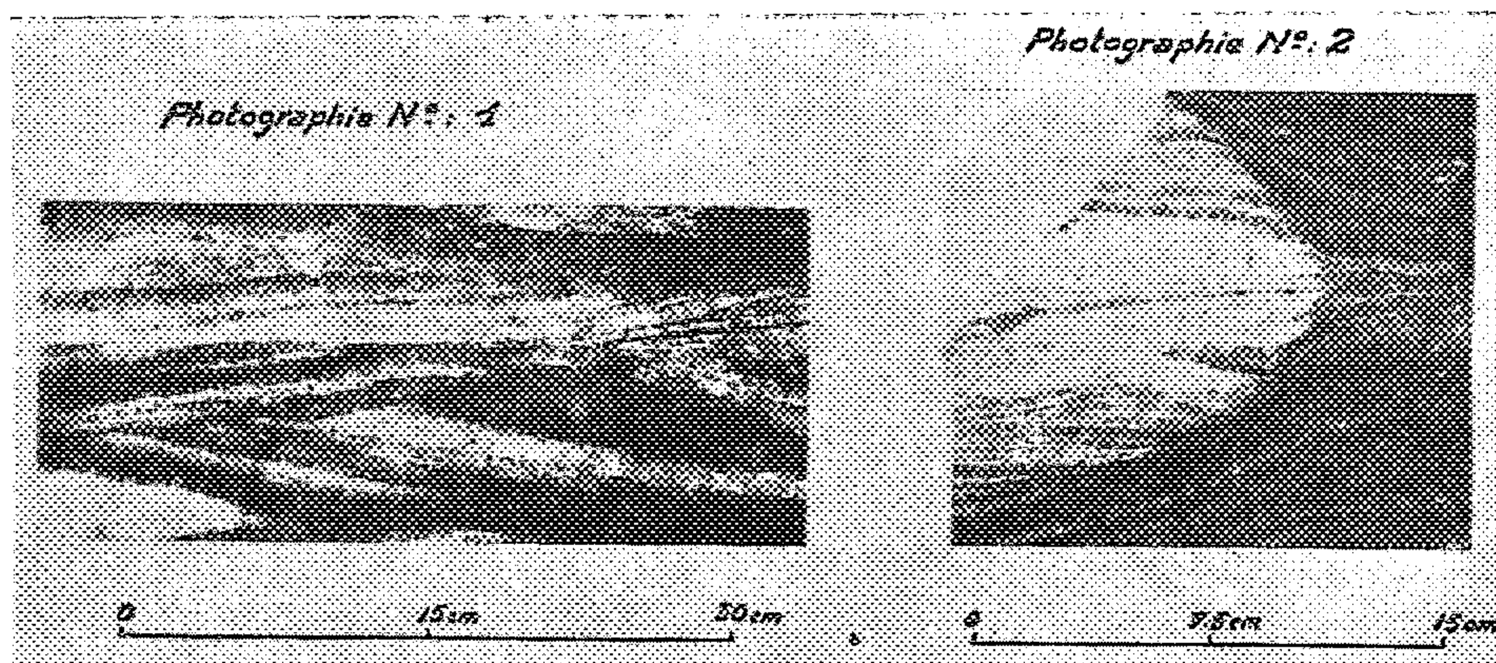
(*) Séance du 21 décembre 1959.


(1) K. Meyer et K. Schuster, *Ber. chem. Gesells*, 55, 1922, p. 819.
(2) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et C. Mackall, *Bull. Soc. Chim.*, 33, 1923, p. 934.
(3) A. W. Johnson, *The Chemistry of the acetylenic compounds*, I, E. Arnold, 1945.
(4) G. F. Hennion et B. R. Fleck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3253.
(5) H. Lorentz et R. Witzinger, *Helv. chem. Acta*, 28, 1945, p. 600.
(6) F. Strauss et K. Kollek, *Ber. Chem. Gesells*, 63, 1930, p. 1868.
(7) H. G. Viehe, *Ber. Chem. Gesells*, 92, 1959, p. 1270.
(8) G. Marin, W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Bull. Soc. Chim*, 1958, p. 1594.
(9) J. Valls, *Thèse*, Paris, 1954.
(10) P. Cadiot, *Ann. Chim.*, 1, 1956, p. 214.
(11) R. Jæger, *Thèse*, Paris, 1955.

PÉTROGRAPHIE. — *Observations préliminaires sur la diagenèse de la minette lorraine.* Note (*) de M. Louis Bubenicek, présentée par M. René Perrin.

Le facteur constant représenté par la structure en stratification entrecroisée permet d'étudier l'évolution diagénétique de la minette lorraine. La première étape est la migration du carbonate de calcium qui se concentre en « boules » ou concrétions.

C'est à propos des minerais de fer sédimentaires, qu'en 1922, L. Cayeux [1] attirait l'attention des pétrographes des roches sédimentaires sur l'importance des transformations qui se développent dans les boues et les vases à partir de leur dépôt. Des observations nouvelles sur les concrétions




Photographie n° 1. — Minerai de couche grise de la concession de Tressange. Stratification entrecroisée à séries de feuillets concaves vers le haut. Lits concrétionnés de calcite parallèles aux séries de feuillets.

Photographie n° 2. — Minerai de couche grise de la concession de la Mourière. Contact d'une concrétion avec son environnement. Il y a continuité des laminæ entre la concrétion et le minerai internodulaire. L'inflexion des feuillets au contact des deux zones indique un tassement du minerai internodulaire ou une augmentation de volume de la concrétion.

calcaires du minerai lorrain permettent d'avancer des arguments sur la nature des transformations diagénétiques des boues ferrifères.

Une remarque préliminaire doit être dégagée ici : la plus grande partie des massifs ferrifères exploités, c'est-à-dire des minerais à oolithes constitués par des hydroxydes ferriques, présente des structures de stratification entrecroisée. La photographie n° 1 montre plusieurs systèmes de laminæ parallèles, à concavité tournée vers le haut. Ces laminæ présentent une texture d'arénite : les grains détritiques — oolithes limonitiques, débris de coquilles, quartz clastiques — sont cimentés soit par des limonites, soit par de la calcite. Il s'agit donc d'une arénite ferrifère (ferri-arénite) à ciment limonitique ou calcaire. L'excellent calibrage des détritiques [2]

suggère le dépôt par hydroclassement de ces éléments. Toutefois un certain granoclassement s'observe sur les ensembles de laminæ : ceci suggère une sédimentation par courants turbides. Cette contradiction n'est qu'apparente : lors du dépôt d'une lamina, en effet, les oolithes plus denses et plus rondes se sont sédimentées à la base de la pente (*fig.* 1).

La nature pétrographique des minerais lorrains, leur structure, ne laissent que peu de doute quant à leur dépôt par sédimentation détritique et, en particulier, des oolithes.

Les « boules » ou « rognons » des mineurs sont des structures extrêmement fréquentes dans le minerai lorrain : sur front de taille, ils tranchent par leur couleur claire sur le fond brun de l'ensemble de la formation (photographie n° 2). Ces concrétions montrent au microscope une forte proportion

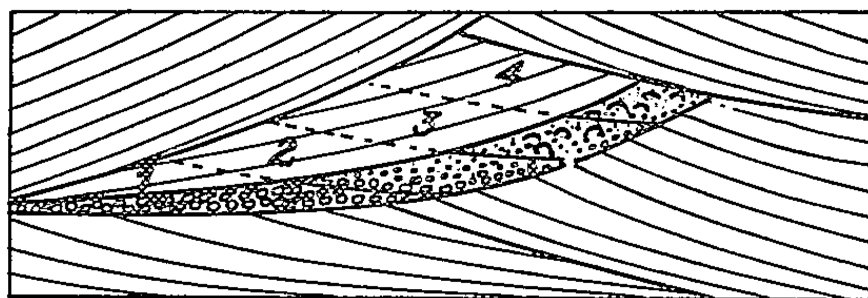



Fig. 1. — Schéma du classement des éléments détritiques à l'intérieur d'une lamina. Zone 1 : grosses oolithes de forme ronde; zone 2 : oolithes plus petites; zone 3 : oolithes plates, gros quartz; zone 4 : oolithes aplaties et quartz fins. Les débris de coquilles aplatis se distribuent dans la moitié supérieure du feuillet.

de calcite qui intervient essentiellement dans le ciment des éléments détritiques. On constate par ailleurs, sur face polie, que les laminæ se poursuivent dans ces boules en montrant toutefois une légère augmentation de puissance par rapport aux laminæ homologues du fond. Les angles que forment entre eux les ensembles de laminæ de stratification entrecroisée, sont identiques dans les rognons et dans le minerai internodulaire. De tels faits sont significatifs ([3]) d'un tassement différentiel du sédiment ferrifère, lié à la consolidation précoce de ces concrétions.

En fait, l'identité structurale des nodules et du milieu internodulaire suggère une identité de dépôt primaire; or, alors que les rognons sont fortement cimentés par la calcite, on constate que le carbonate de calcium a pratiquement disparu du minerai internodulaire. La calcite est rare dans le ciment. Quant aux débris de coquille (aragonite) initialement enrobés par un film ou un liséré limonitique, ils se présentent sous forme de reliques en limonite pulvérulente conservant parfois la forme originelle du débris.

On se trouve dans ces conditions en présence d'un remaniement en masses différenciées d'un matériau homogène, ou du moins peu hétérogène relativement à la distribution du carbonate de calcium. Cette distribution originelle paraît essentiellement granulométrique et liée à la répartition des débris de coquilles dans les laminæ.

Cette absence de cimentation primaire de l'arénite (autre que celle due à l'enrobement ferrugineux des éléments détritiques) s'accorde bien avec l'hydroclassement des grains détritiques restés invariants dans cette transformation : oolithes et quartz clastiques. La cimentation carbonatée des concrétions est acquise. Le tassement du minerai internodulaire s'effectuant sans apparition de diaclases, de manière fluante (photographie n° 2), il faut en conclure que le minerai n'était pas encore induré : la cimentation carbonatée des nodules est diagénétique.

Ainsi s'expliquent différents caractères descriptifs des rognons : richesse en débris de coquilles, signalée par Cayeux [1], localisation dans la partie haute des ensembles de laminæ, etc.

La richesse originelle en débris de coquilles apparaît ainsi comme la cause probable de la concentration du carbonate de calcium : les coquilles sont là préservées, bien que l'épigénie en calcite au détriment de l'aragonite soit de règle. A la différence des calcitisations épigénétiques [4], cette calcitisation diagénétique conserve les structures antérieures.

Découverts et étudiés dans les minerais limonitiques, ces phénomènes se retrouvent identiquement dans les formations chloriteuses du minerai lorrain. Ils apparaissent alors comme une étape précoce de la diagenèse, sous forme résiduelle; l'oblitération des structures précédemment décrites résulte du développement apparemment authigène des chlorites. L'étude de cette néoformation est en cours.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) L. Cayeux, *Les minerais de fer oolithiques de France, minerais de fer secondaires*, fasc. 11, Imprimerie Nationale, Paris, 1922.

(2) L. Bubenicek, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1371.

(3) L. B. Roukhine, *Bases de la lithlogie; étude des formations sédimentaires*, Leningrad, 1953, 1 vol. 671 pages.

(4) A. Vatan, G. Fondeur, M. Gottis et J. Rouire, *Quelques aspects de la dolomitisation du Jurassique en France, Congr. Géol.*, Alger, fasc. XV, Sect. XIII, 1952, p. 479-491.

GÉOLOGIE. — *Sur la « nappe » du Lebendun.* Note (*) de MM. **John Rodgers** et **Peter Bearth**, présentée par M. Paul Fallot.

A la suite d'une excursion que nous avons faite ensemble dans la région du Simplon (Valais) en août 1959, nous avons été amenés à mettre en doute l'interprétation classique de la nappe du Lebendun.

Une hypothèse différente se présenta à l'un de nous (J. R.) pour qui la région était nouvelle; il apparut à l'autre signataire (P. B.) qu'elle résoudrait quelques difficultés importantes. Après notre excursion, ce dernier reprit sur le terrain l'étude de la partie ouest de la nappe. Enfin l'analyse des travaux antérieurs nous ayant permis de constater qu'aucune observation de nos prédécesseurs ne paraît s'opposer à notre nouvelle conception, nous croyons pouvoir la proposer ici.

Depuis les synthèses de M. Lugeon ([1]), qui apporta la première interprétation tectonique moderne du massif du Simplon, on admet que cette région est constituée par trois grands anticlinaux couchés qu'il a baptisés, de bas en haut, nappes d'Antigorio, du Lebendun et du Monte Leone. Les gneiss, très développés dans la région, en représenteraient les noyaux (ou les cœurs). Dans les grandes lignes, cette conception fut confirmée par les levés géologiques de Schmidt et Preiswerk ([2]) et par les données qu'apporta le percement du tunnel du Simplon.

Mais déjà à ce stade des connaissances, les particularités de la nappe du Lebendun frappèrent les observateurs. Tandis que les cœurs sont formés d' « orthogneiss » très semblables dans les deux épaisses unités d'Antigorio et du Monte Leone, le noyau mince mais continu de la nappe du Lebendun est constitué par des paragneiss plus semblables à ceux qui apparaissent dans la nappe plus élevée du Grand Saint-Bernard. Il comporte, en outre, des conglomérats.

A l'Est du Simplon, les trois nappes superposées dessinent un dôme aplati et quelque peu irrégulier. Son centre se trouve à l'Ouest de Verampio, province de Novara. On peut y suivre la zone du Lebendun avec son cœur de gneiss frangé par des bandes de terrains mésozoïques, tant au bord occidental qu'aux retombées nord et sud du dôme. Par contre, à l'Est, dans le Tessin, elle manque complètement. A la terminaison nord-est de la zone, le gneiss flotte au sein d'une large bande de schistes lustrés mésozoïques. A sa terminaison sud-est elle est entièrement contournée par les « orthogneiss » des nappes d'Antigorio et du Monte Leone qui semblent s'y rejoindre et s'y fusionner.

L'interprétation classique ne rend pas compte de la difficulté qui apparaît ici. Selon elle, la nappe du Lebendun devrait en effet s'enraciner entre les gneiss des nappes encadrantes, fût-ce écrasée et représentée à l'Est

par une cicatrice. Or cette cicatrice ne fut jamais trouvée et elle fut imaginée en des endroits divers selon les auteurs.

Lorsqu'il étudia le Tessin occidental, Preiswerk ([3]) évolua vers une autre explication : les nappes d'Antigorio et du Monte Leone formeraient les deux digitations d'une grande unité et leurs gneiss seraient en continuité. Les gneiss du Lebendun qui ne peuvent s'enraciner entre elles seraient un élément de la nappe du Grand Saint-Bernard, pincé par encapuchonnement et involution entre les digitations d'Antigorio et du Monte Leone.

Cette hypothèse rend compte de l'identité des orthogneiss de ces deux digitations et de leur connexion, mais, outre qu'elle implique une involution de plus de 25 km, excessive même pour les Alpes, on n'a pas constaté de connexion entre les gneiss du Lebendun et ceux de la nappe du Grand Saint-Bernard.

C'est une autre explication que nous proposons ici.

Les nappes d'Antigorio et du Monte Leone seraient dans les rapports définis par Preiswerk, leurs noyaux gneissiques étant, comme presque tous l'admettent, anti-triasiques. Mais le gneiss du Lebendun ne nous paraît nullement être le cœur d'une nappe. Il nous semble, au contraire, attribuable à une série sédimentaire déposée, peut-être en discordance, sur les schistes lustrés, formée originellement de sédiments riches en feldspath, ultérieurement transformée par métamorphisme et actuellement pincée très normalement dans le synclinal couché séparant les nappes d'Antigorio et du Monte Leone.

Pétrographiquement cette série fut originellement formée de schistes gréseux, de grès plus ou moins arkosiques, de conglomérats à matériel feldspathique, contrastant avec les sédiments marneux sous-jacents qui ont donné les schistes lustrés, et appartenant au Crétacé ou au Nummulitique. On en connaît de tout à fait comparables, en discordance sur du Mésozoïque plus ancien, dans des parties des Alpes où le métamorphisme n'a pas obscurci les caractères stratigraphiques (Flysch des Aiguilles d'Arves ou du Niesen, sans que cette évocation veuille suggérer aucune assimilation tectonique ou stratigraphique aux gneiss du Lebendun).

Le métamorphisme alpin, qui fit naître dans les schistes lustrés du Simplon des minéraux de la mésozone, aurait pu transformer la série clastique surincombante en ces roches à mica, quartz et feldspath que sont les gneiss du Lebendun.

Nos études sur le terrain, l'examen des abondants matériaux des collections de Bâle et nos recherches bibliographiques ne nous ont encore révélé aucune objection insurmontable à cette hypothèse. En revanche, ils ont apporté quelques arguments sinon décisifs, du moins favorables.

Presque tous les auteurs ont remarqué la dissymétrie accusée des bandes du Mésozoïque encadrant les gneiss du Lebendun, récemment confirmée par l'un de nous (P. B.) près de la route du Simplon. Or cette disposition

s'explique fort bien si la série du Lebendun n'est pas un noyau anticlinal, mais un dépôt discordant ployé en synclinal.

Burckhardt ([4]) étudia en détail les gneiss conglomératiques près de la terminaison nord-est de la zone du Lebendun. Les galets de gneiss ou d'autres roches métamorphiques y sont polymétamorphiques. Cet auteur admet que le ciment du conglomérat est aussi polymétamorphique, ce qui cadrerait mal avec notre hypothèse. Mais dans ses descriptions on ne trouve rien qui appuie vraiment cette interprétation, et beaucoup paraît la contredire.

Il est intéressant de souligner un autre fait significatif. Preiswerk ([3]), Burckhardt ([4]) et Günthert ([5]) décrivirent des couches arkosiques et conglomératiques dans les schistes lustrés avoisinant les conglomérats du Lebendun et dirent avoir éprouvé en certains points de la difficulté à distinguer les formations universellement rapportées au Mésozoïque, des gneiss supposés antétriasiques.

*Conclusion.* — L'attribution des gneiss du Lebendun à une série sédimentaire déposée sur les schistes lustrés et métamorphisée avec eux pendant l'orogénie alpine, loin d'être contredite par des arguments pétrographiques, nous paraît très conciliable avec les données stratigraphiques évoquées plus haut. Elle lève tectoniquement toutes les difficultés auxquelles on s'était heurté jusqu'ici en cherchant à y voir le noyau antétriasique d'une nappe simplonique médiane. L'hypothèse de travail exposée ci-dessus nous paraît ouvrir des perspectives assez fructueuses pour être proposée à la critique et au contrôle des géologues alpins.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) M. Lugeon, *Bull. Soc. géol. France*, (4), 1, 1901, p. 723-825; *Comptes rendus*, 134, 1902, p. 726.

(2) C. Schmidt, H. Preiswerk et A. Stella, *Beitr. Geol. Karte Schweiz*, 26, 1908 (Erläut. 6, zur Spezialk, 48).

(3) H. Preiswerk, *Eclogæ geol. Helv.*, 16, 1921, p. 485-496.

(4) C. E. Burckhardt, *Schweiz. min. petr. Mitt.*, 22, 1942, p. 99-188.

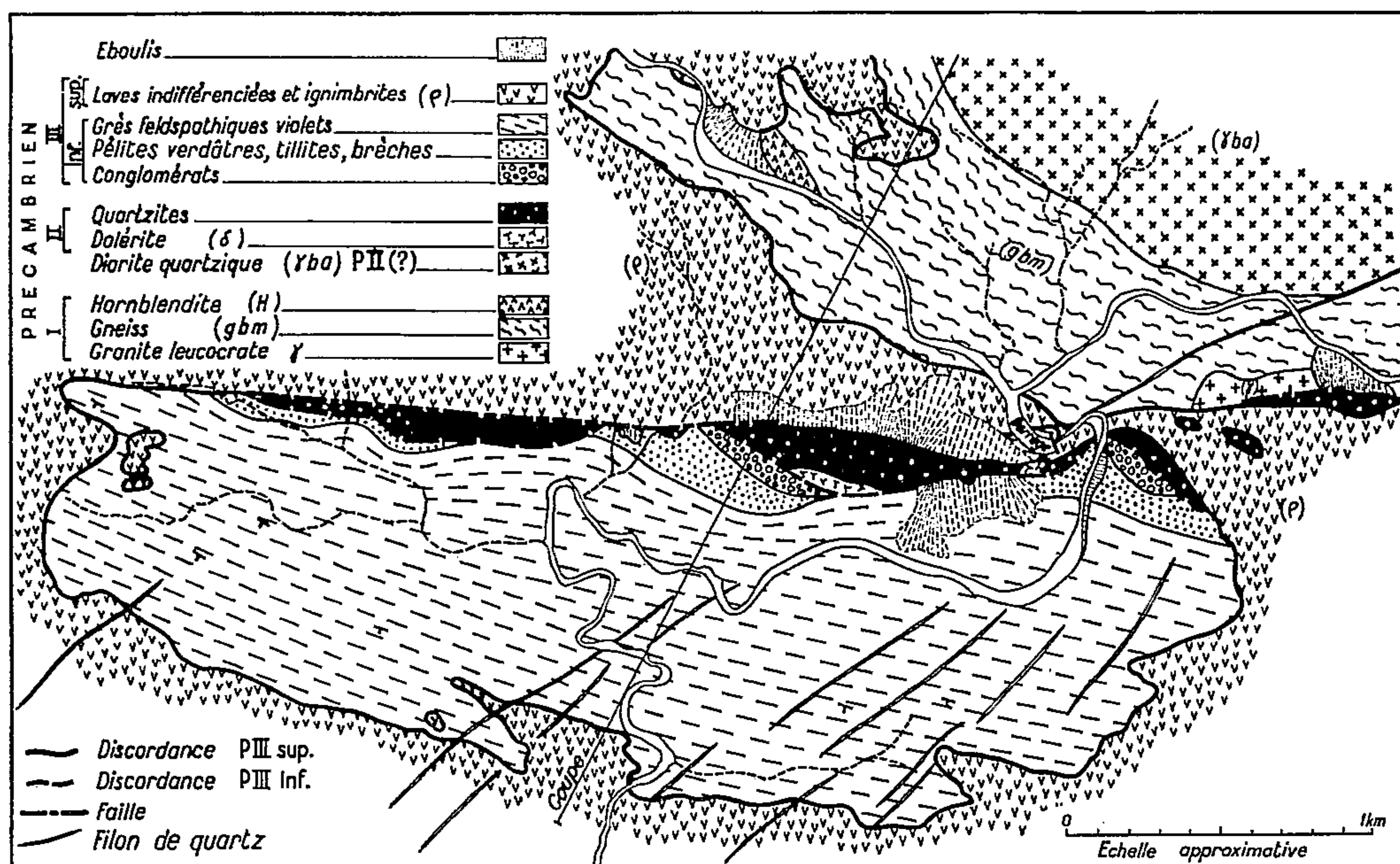
(5) A. Günthert, *Schweiz. min. petr. Mitt.*, 34, 1954, p. 1-159.

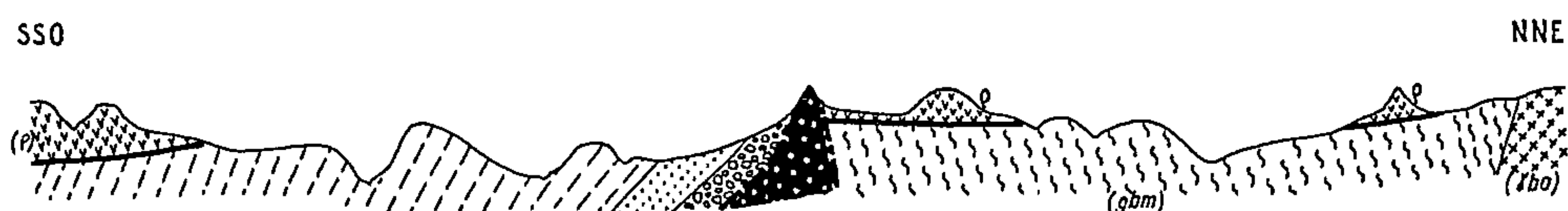
(*Laboratoire de Géologie du Collège de France, Mineralog. Petrographisches Institut, Bernoullianum, Bâle.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la stratigraphie du Précambrien III et ses relations avec le Précambrien II dans la région de Bou-Azzer (Sud marocain).* Note (*) de MM. **Georges Jouravsky** et **Georges Pouit**, présentée par M. Paul Fallot.

Existence au barrage de Bou-Azzer d'une puissante série détritique subsidente d'âge précambrien III inférieur, discordante sur le Précambrien II et recouverte par la série volcanique du Précambrien III supérieur.

Appartenant à l'« Infracambrien » dans le sens attribué à celui-ci par P. Pruvost ([1]), le Précambrien III ou « série d'Ouarzazate » des géologues marocains ([2]) comprend deux genres de formations : l'une, détritique, provenant de la destruction de la dernière chaîne précambrienne, l'autre




Carte géologique et coupe de la région du barrage de Bou-Azzer.

volcanique, en place ou remaniée, correspondant à l'activité éruptive contemporaine de cette destruction.

Des observations récentes effectuées dans la région située à 3 km à l'Ouest-Sud-Ouest de Bou-Azzer (série du barrage) mettent en lumière les rapports entre le Précambrien II et le Précambrien III détritique dont les relations étaient encore discutées ([3]).

La série du barrage de Bou-Azzer (*voir* carte et coupe) débute par des conglomérats lenticulaires qui reposent sur les formations du Précambrien II, représentées ici par des arêtes de quartzites avec des lentilles de dolomie, des passages de schistes verts quartzeux et des intrusions doléritiques. Constitués par des galets bien roulés, pouvant atteindre 40 cm, de gneiss, de diorites quartziques et de quartzites, ainsi que par de rares blocs anguleux de dolomie, les conglomérats sont recouverts par des formations lenticulaires de pélites quartzeuses avec localement des galets roulés de quartzite de dimensions très inégales, et qui sont analogues aux tillites du Graara ([4]). Ces pélites admettent des niveaux discontinus de brèches volcaniques auxquels fait suite une puissante série (1200 m au moins) de grès violacés, souvent à stratification entrecroisée, en bancs réguliers dont le pendage s'accentue vers le Sud, atteignant 80°. Ces grès renferment localement des formations lenticulaires de conglomérats fins et sont constitués de grains anguleux et assez bien calibrés (0,2 mm) de quartz, de microquartzite, de feldspath et de muscovite, dans un ciment sériciteux, ferrugineux et siliceux. Ils sont recouverts en discordance par des laves et ignimbrites du Précambrien III.

Plusieurs arguments montrent que la série du barrage appartient au Précambrien III. En effet, la discordance de celle-ci sur les quartzites du Précambrien II est marquée par des conglomérats de base renfermant des galets de quartzites et des blocs de dolomies. Ces éléments provenaient des arêtes de quartzite à lentilles dolomitiques, roches inconnues au Précambrien I et très fréquentes au contraire au Précambrien II. De plus, la présence de brèches volcaniques est significative, car les laves sont inconnues dans le Précambrien I et le Précambrien II de cette région et proviennent donc, très probablement, d'éruptions précoces datant du Précambrien III inférieur. Enfin l'origine continentale, caractéristique des formations du Précambrien III, est soulignée par la présence de tillites et de brèches volcaniques à la base, par l'allure lenticulaire de certaines formations, par la structure entrecroisée et le grain anguleux des grès. Quant à la puissance et aux forts pendages de la série du barrage, ils traduisent le remplissage d'un bassin subsident suivant un processus décrit par P. Pruvost ([5]), les couches se plissant en s'enfonçant.

Au Précambrien III supérieur, les épanchements tabulaires de laves et d'ignimbrites ont recouvert, d'une part les formations déposées en zones subsidentes ou dans des dépressions, et d'autre part le socle pénéplané de la dernière chaîne précambrienne (*voir* coupe). Il semble donc possible de distinguer dans le Précambrien III deux périodes : la première étant caractérisée par la prédominance de dépôts détritiques provenant du démantèlement de la dernière chaîne précambrienne avec une activité volcanique réduite, la seconde correspondant à un paroxysme des venues volcaniques ([6]).

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) *B. Soc. Belge Géol., Paléont. et Minéral.*, 9, fasc. 1, 1951, p. 43-64.

(2) G. CHOUBERT, *Notes et M. Serv. géol. Maroc*, n° 134, 1956, p. 115.

(3) G. CHOUBERT, Assoc. Serv. géol. africains. Réunion de Nairobi, *C. R. et commun.*, 1955, p. 110.

(4) L. CAHEN, G. CHOUBERT, J. HINDERMEYER et H. HOLLARD, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1291.

(5) *Livre jubilaire Soc. géol. Fr.*, 2, 1930, p. 544-564.

(6) G. JOURAVSKY, *Notes et M. Serv. géol. Maroc*, n° 87, 1952, p. 92.

*(Service géologique du Maroc, Rabat.)*

GÉOLOGIE. — *Morphotectonique et paléovolcanologie du Forez oriental et de la plaine de Montbrison.* Note (*) de MM. **Louis Glangeaud** et **Claude Bobier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Quatre cycles d'érosion existant dans la région permettent de séparer trois phases éruptives d'âge oligocène, miocène et ponto-pliocène. Le paléomagnétisme confirme cette chronologie.

1. *Morphotectonique.* — Sur le versant oriental du Forez, plusieurs cycles d'érosion ont été décrits par Ph. Glangeaud [1]. Les plus anciennes surfaces, d'abord pénéplanées, ont été déformées et faillées. L'allure de ces surfaces aplanies, leur raccordement avec les niveaux oligocènes et miocènes permettent de distinguer trois phases de pénéplanation (I, anté-oligocène; II, Aquitanien; III, Miocène). Les vallées actuelles (V) et des vallées plus anciennes à maturité peu avancée, attribuées à un cycle ponto-pliocène (IV), ont été creusées dans les surfaces antérieures.

La *surface I* la plus élevée, fortement déformée et faillée, d'âge anté-oligocène, s'enfonce sous l'Oligocène de la plaine, de Montbrison. Elle équivaut à une partie de la « surface éogène » de H. Baulig [2]. Les sommets du Forez, entre 1640 et 1400 m, représentent les témoins de cette surface I, surélevée de plus de 1000 m le long de l'anticlinal de fond du Forez. La partie orientale de la surface I est dénivelée par une faille qui est visible au Nord-Ouest et au Sud-Ouest du graben de Montbrison. A l'Ouest, entre Marcilly et Champdieu, cette faille passe à une flexure assez accentuée qui fait monter de plus de 1000 m les couches inférieures de l'Oligocène, depuis le fond du bassin jusqu'aux premiers contreforts du Forez.

A l'Ouest de cette faille-flexure principale, il existe probablement une ou plusieurs failles secondaires parallèles. Ces failles aplanies par les surfaces d'érosion, ne présentent pas de morphologie caractéristique. Néanmoins, certains alignements volcaniques correspondent à des failles du substratum. Le pointement du mont Semiol, de Champs et les suivants jusqu'à Châudabrit sont ainsi alignés parallèlement à la faille bordant la plaine de Montbrison.

Les dépôts d'âge chattien et aquitanien marquent la fin du remblaiement oligocène dans la plaine. Leur prolongement dans le Forez correspond à une surface d'érosion bien caractérisée, d'âge aquitanien. Cette *surface II*, fortement pénéplanée, présente une pente régulière sur tout le versant est du Forez, entre 850 et 1100 m. Sa limite supérieure est dominée d'environ 400 m par les monadnocks supportant la surface I.

*Le cycle miocène* (III) s'emboîte dans la surface aquitanienne pénéplanée (II). Il la recoupe au voisinage de 850 m. L'existence, sur cette surface III, de quartz patinés et de chailles, notamment dans la région de Saint-Georges-Hauteville, permet de la caractériser.

2. *Paléovolcanologie.* — Les trois surfaces ainsi définies permettent de dater les manifestations volcaniques qui ont intéressé la bordure orientale du Forez. Trois phases éruptives, d'âge oligocène, miocène et ponto-pliocène, ont donné des laves appartenant à la famille des basaltes. *Le Paléomagnétisme confirme le classement chronologique basé sur la Morphotectonique.* La dernière édition de la carte géologique au 1/80 000$^{e}$ figure 50 pointements éruptifs. Parmi ceux-ci, 16 d'entre eux ne paraissent pas exister. Par contre, 6 des pointements déjà signalés par Ph. Glangeaud ([1]) n'ont pas été figurés sur la carte.

La première série éruptive d'*âge oligocène* est caractérisée par des projections interstratifiées dans le Stampien. Les laves qui accompagnent ces projections ont un magnétisme à *inclinaison inverse.* Les plus caractéristiques sont celles de Saint-Romain-le-Puy, de Montverdun, du mont d'Uzore et de Montrond. Les appareils éruptifs oligocènes sont constitués par des tufs et brèches et dans la plaine de Montbrison par des projections mélangées aux éléments lacustres argilo-sableux et calcaires (pépérites). C'est le cas notamment au mont d'Uzore. Des intrusions basaltiques et des coulées sont liées à ces volcans oligocènes. Ils paraissent d'âge stampien supérieur comme ceux de la Limagne d'Auvergne.

Une deuxième série de filons et de necks, avec ou sans appareil éruptif, traverse les séries précédentes. Ces *laves d'âge miocène* se distinguent nettement, aussi bien au point de vue volcanologique que paléomagnétique. En effet, elles montrent une inclinaison magnétique normale, contrairement aux laves oligocènes à inclinaison inverse, comme cela a lieu en Auvergne d'après les travaux de E. Thellier ([3]) et A. Roche ([4]). Au mont d'Uzore, de vastes montées éruptives ont donné des necks et des dykes ayant 4 km de long. Ces laves miocènes traversent les basaltes et pépérites oligocènes et, en certains points, les modifient. A la partie sud de la carrière d'Uzore, une ancienne coulée de basalte oligocène accompagnée de pépérites a été repliée en synclinal. Cette coulée a donc été ramollie par les laves qui l'ont englobée. A Bard, une faille qui a dénivelé les coulées et tufs oligocènes a servi ultérieurement de cheminée pour la montée des éruptions d'âge miocène. Les deux séries d'éruptions peuvent être distinguées par ce phénomène morphotectonique.

Sur le flanc du Forez, les necks et dykes de Champanet, Chaudabrit, du mont Semiol, de Montvadan et de Bard sont liés à des coulées reposant sur la surface aquitanienne. Des restes d'appareil éruptif avec projections les accompagnent. D'autres pointements probablement miocènes reposent sur la surface miocène et traversent la surface aquitanienne.

Après cette série à *paléomagnétisme normal,* apparaît une série à inclinaison inverse qui marque le début du creusement des *vallées ponto-pliocènes.* M. Roche ([5]) a signalé aussi en Auvergne une nouvelle *inversion de l'inclinaison* à la fin du Pontien et au début du Pliocène, puis retour à l'inclinaison normale à partir du Pliocène moyen. Ce phénomène paraît

être général dans le monde. Il coïncide dans le Forez avec deux stades du creusement des vallées ponto-pliocènes. En effet, les coulées de Gauttelas et de Champs marquent les premiers stades de ce creusement qui ont un magnétisme inverse; tandis que les coulées de Mourières, de Chevellières, de Dissangue, de Sauvin, etc. situées dans le fond des vallées ponto-pliocènes ont un magnétisme normal. Ainsi le cycle IV, emboîté entre le cycle miocène (III) et les vallées actuelles (V), est caractérisé par sa position morphologique et par le paléomagnétisme des coulées de basalte occupant les vallées ainsi creusées.

*En résumé*, les phases éruptives de la feuille de Montbrison au 1/80 000^e^ se sont largement étalées depuis l'Oligocène jusqu'au Pliocène. Les éruptions tertiaires de la partie orientale du Forez et de la plaine de Montbrison présentent des caractéristiques et des successions comparables à celles de la Limagne d'Auvergne et de la Comté, telles qu'elles avaient été décrites par Ph. Glangeaud. Les grabens de part et d'autres de ce pli de fond du Forez paraissent avoir évolué synchroniquement.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) Ph. Glangeaud, *Comptes rendus*, 151, 1910, p. 904 et 1085; 152, 1911, p. 160-163; *C. R. Soc. Géol. Fr.*, 7 avril 1914, p. 61-62.

(2) H. Baulig, *Thèses Sc.*, Paris, 1928, 583 pages, 33 planches, 11 cartes.

(3) E. Thellier, *Thèses Sc.*, Paris, 1938; *Ann. Inst. Phys. Globe*, Paris, 16, 1938, p. 157-302.

(4) A. Roche, *Thèses Sc.*, Paris, 1953 (ronéotypée).

*(Laboratoire de géologie dynamique de la Faculté des Sciences de Paris.)*

SÉDIMENTOLOGIE. — *Premiers résultats d'une étude statistique de la forme des grains de quartz dans des sables d'origines diverses.* Note (*) de M[lles] **Henriette Alimen** et **Françoise Beucher**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On a tenté, par une étude statistique de la forme de la section principale des grains de quartz, de caractériser des sables d'origines diverses. Les grains (diamètre compris entre 0,225 et 0,308 mm) ont été répartis en 16 types, groupés en cinq catégories : les arrondis, les triangulaires, les quadrilatères, les polygones, les irréguliers. Leurs pourcentages relatifs varient selon l'agent mécanique de transport.

La méthode mise au point par A. Cailleux (¹) qui consiste à déterminer, dans un sable quartzeux, les pourcentages des grains « non usés, émoussés luisants et ronds mats », rend de précieux services. Lors de son application, il nous est apparu que, dans certains cas particuliers, les catégories

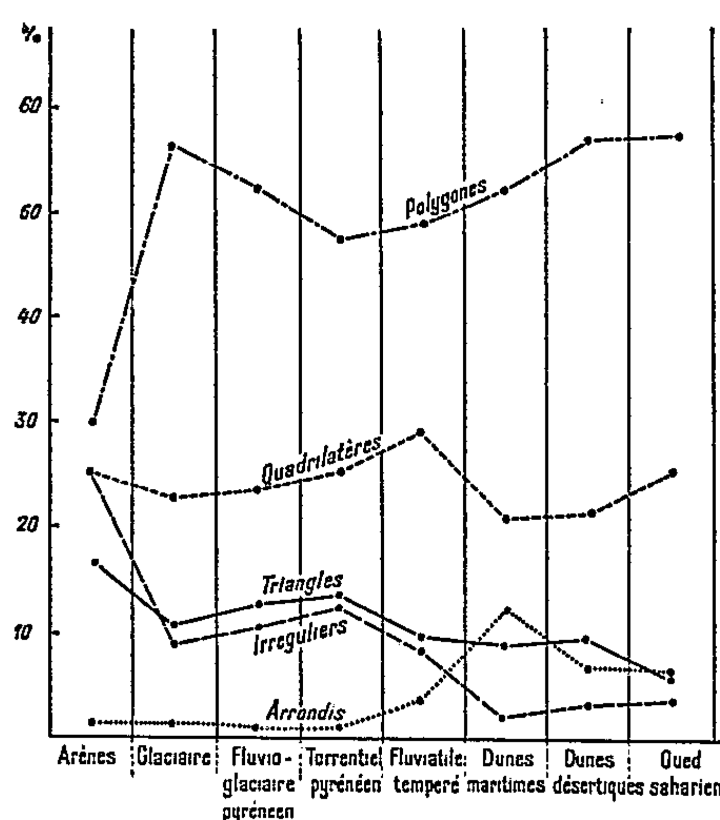



Diagramme donnant la proportion relative moyenne, selon leur forme, des grains de quartz (diamètre compris entre 0,225 et 0,308 mm), dans des sables d'origines diverses.

de forme distinguées n'étaient pas assez nombreuses pour différencier des sables par ailleurs nettement distincts (²). Par ailleurs, il nous a semblé souhaitable, au point de vue méthodologique, de séparer les critères de forme des critères relatifs à l'état de la surface, non point pour remplacer ceux-ci par ceux-là, mais pour pousser plus à fond l'analyse dans chacune des deux directions et pour rechercher une méthode applicable dans le cas où l'état de la surface des grains n'est pas visible, mais seulement leurs sections (roches consolidées). Les résultats exposés dans cette Note sont ceux d'un premier essai d'étude des formes des grains de quartz par une méthode statistique, inspiré des travaux de l'école américaine [O. D. von Engeln, C. K. Wentworth, F. J. Pettijohn (³)] relatifs aux galets, dont nous avons nous-même apprécié la portée en ce qui concerne des cailloutis désertiques, glaciaires et fluvioglaciaires (⁴). Pour les grains

de sable, nous adoptons les catégories définies par Wentworth pour les formes de la section principale des galets (16 types de formes), mais il nous a paru nécessaire, pour la facilité de l'interprétation ([5]), pour les grains de sable comme pour les galets, de grouper ces types en cinq catégories : les *formes arrondies* (cercle, ellipsoïde, demi-ellipsoïde, ovoïde, réniforme), les *formes triangulaires* (triangles), les *formes quadrilatères* (rectangle, carré, parallélogramme, losange, trapèze, quadrilatère quelconque), les *polygones* (5, 6 côtés ou davantage) et les *irréguliers*. Lunitée à la fraction quartzeuse du sédiment, (grains compris entre 0,225 et 0,308 mm.), la statistique a été établie chaque fois sur 200 grains.

Nous avons examiné des *arènes*, provenant de roches granitiques ou de micaschistes (quatre échantillons des Pyrénées), qui pourront être considérées, au moins pour une grande partie des alluvions étudiées, comme le matériau originel, des *sédiments glaciaires*, gangue de moraines actuelles ou quaternaires des Alpes en région granitique et des Pyrénées ( cinq échantillons), des *sédiments fluvio-glaciaires* du Quaternaire pyrénéen (trois échantillons), six *sables de ruissellement actuel sous climat tempéré* (Pyrénées, Tardoire, Charente, Loire), un *sable de ruissellement* de type désertique saharien (oued Saoura), six *sables marins* (Manche, Atlantique), des *sables éoliens* (trois sables de dunes du littoral de la Manche et de l'Atlantique, deux sables dunaires du Sahara). L'ensemble des échantillons de chacune de ces origines, sauf les sables marins, a donné des pourcentages voisins les uns des autres; ainsi les moyennes s'écartent à peine des données immédiates de l'observation, et sont bien caractéristiques des ensembles étudiés.

Les modifications apportées à la forme des grains de quartz des arènes par les agents mécaniques de transport sont fortement accusées. Qu'il s'agisse d'une *action glaciaire* ou de *ruissellement*, on voit tout de suite tomber le pourcentage des irréguliers (de 26 % à 8 ou 10 %), ainsi que celui des triangles (de 17 à 10 %), tandis que le nombre des polygones augmente considérablement (de 30 à 50 % et plus). Ces modifications traduisent la suppression des angles aigus, par compressions et chocs.

Les *sables fluvio-glaciaires* ne se différencient que légèrement des sables glaciaires d'où ils sont issus. On note un léger abaissement du pourcentage des polygones, tandis que celui des triangles et des irréguliers se relève, faits imputables à l'introduction dans le sédiment d'arènes neuves, provenant du choc des galets granitiques dans le torrent issu du glacier. La même modification apparaît quand on compare les sables des *torrents pyrénéens* actuels (n° 4) aux sables fluvio-glaciaires, dont ils sont d'ailleurs issus par une simple remise en mouvement. Les *sables de rivières diverses* de climat tempéré (Tardoire, Charente, Loire) ne présentent, par rapport aux précédents, que des différences faibles; pourcentage peu différent des polygones et des quadrilatères, mais nouvelle réduction des anguleux aigus (irréguliers et triangles), tandis que les arrondis qui étaient quasi nuls dans les types précédents, commencent à se manifester (3,3 %).

Les *sables éoliens* sont remarquables par l'augmentation marquée des arrondis (7 à 14 %) et la chute des irréguliers (2 à 3 %). D'ailleurs, de nombreux grains polygonaux ont des côtés courbes et tendent vers la catégorie arrondis; la forte proportion des polygonaux (aussi nombreux ou plus que dans le glaciaire, plus nombreux que dans le fluviatile) a ici une autre signification que dans ces sables : elle traduit le processus d'évolution des grains vers la forme arrondie (la proportion arrondis + polygonaux atteint 65 à 67 %, valeur non réalisée dans les autres catégories).

*Les sables de l'Oued Saoura (Sahara)* sont du type sable éolien désertique, fait bien aisément explicable et en accord avec les renseignements déjà déduits de leur granulométrie ([2]). L'oued remanie et redépose surtout des sables antérieurement éolisés et, dans l'intervalle des crues, ses propres alluvions sont reprises par le vent. Quoi qu'il en soit, ces faits montrent que l'action du ruissellement sur la forme des grains est beaucoup moins marquée que celle du vent. Enfin, quant aux *sables marins*, mentionnons qu'un type arène peu modifié s'observe contre des rochers granitiques (Arcouest), un type éolien pur sur une côte bordée de dunes (Lacanau), qu'un type fluviatile tend à s'imposer près d'une embouchure (Primel). Les moyennes calculées sur des sables formés en majeure partie d'une arène transportée par les courants côtiers, à laquelle viennent se mêler des apports fluviatiles (Arcouest, Carolles, Primel, Dieppe), donne un histogramme intermédiaire entre celui de l'arène originelle et celui de sédiments de type fluviatile, sans que des caractéristiques particulières à l'action marine y soient clairement inscrites, sinon l'augmentation des arrondis, en relation avec le balancement sous l'action des vagues.

Dans la mesure où ce premier essai permet de formuler des remarques de portée générale, nous soulignerons deux ordres de faits :

1° La comparaison des grains de quartz d'une arène et des sédiments dérivés révèle que les glaciers et le vent agissent fortement pour modifier la forme des grains, tandis que les modifications sont faibles dans les sédiments flottés : encore appréciables s'il s'agit de ruissellements, elles sont plus faibles dans les eaux marines.

2° Les catégories de formes les plus significatives sont les grains arrondis, les irréguliers, les polygones. Leurs proportions relatives, dans la limite des observations que nous avons faites, permettent de différencier les arènes, les sables glaciaires, les sables éoliens, les sables de ruissellement.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

([1]) A. Cailleux, *Mém. Soc. Géol. Fr.*, nouv. série, 21, n° 46, 1942.

([2]) H. Alimen, *Publications du Service de la Carte Géol. Algérie*, nouv. série, Bull. n° 15, 1957, p. 177.

([3]) F. J. Pettijohn, *Sedimentary rocks*, Harper et brothers, New-York, 1949.

([4]) H. Alimen, *Bull. Soc. Géol. Fr.* (5), 20, 1950, p. 107-120 et travaux en cours.

([5]) H. Alimen, *Revue de Géomorphologie dynamique*, n^os^ 11-12, 1958, p. 161-173.

PALÉONTOLOGIE. — *Essai d'interprétation des sillons des Crustacés Décapodes Astacoures.* Note (*) de Mme **Sylvie Secretan**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les sillons qui existent sur la carapace des Crustacés n'ont pas été interprétés de façon rigoureuse mais plutôt nommés d'après leur position par rapport aux organes internes et aux muscles.

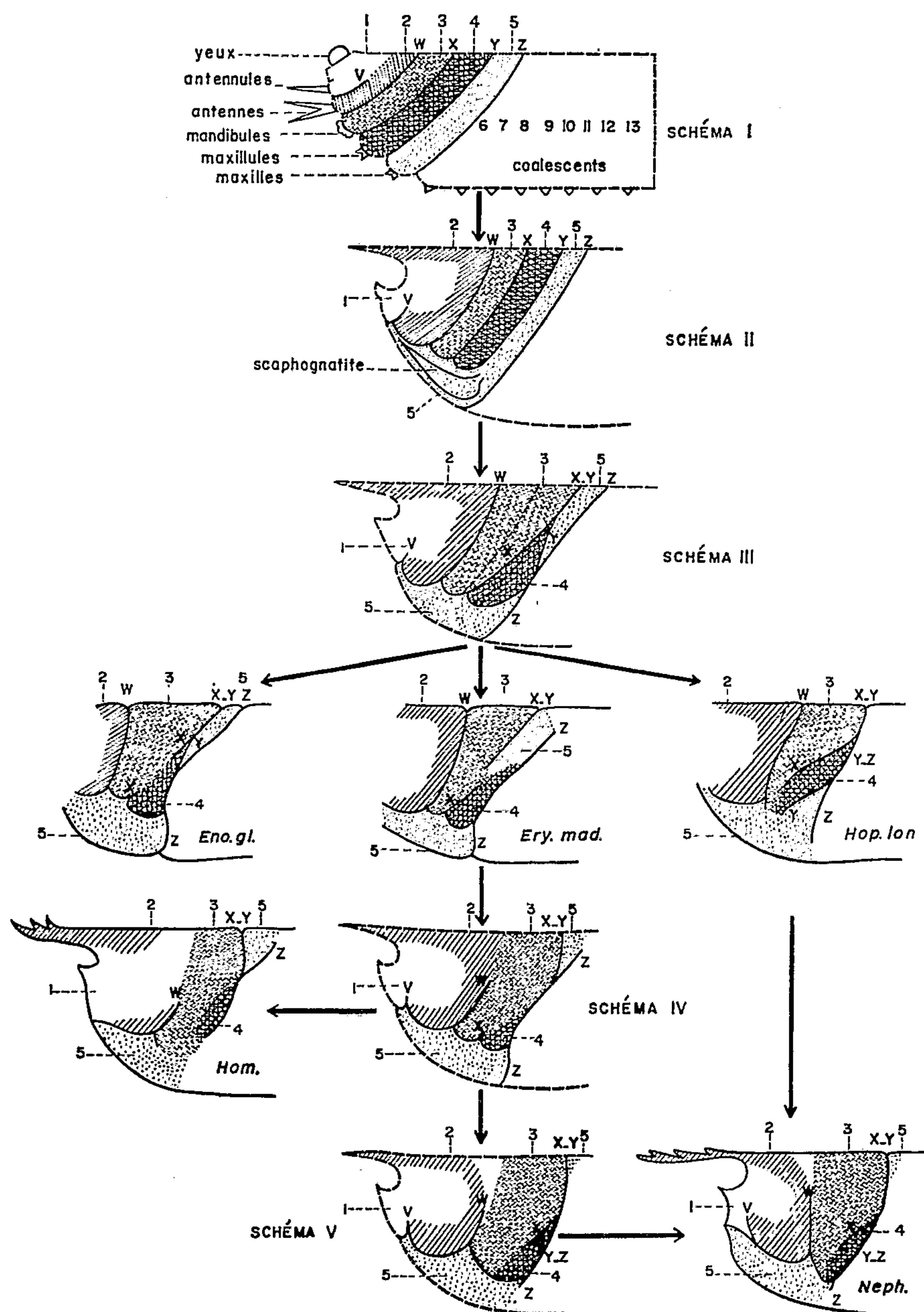


*Schéma I.* — A la suite de la « courbure céphalique », les segments 1 à 13 sont inclinés, comme l'indiquent les parois endophragmales. Les huit segments thoraciques sont coalescents. Les segments 1 et 2, fusionnés par régression du sillon V, forment le protocéphalon. Les sillons subverticaux qui demeurent complets, W, X, Y, Z délimitent et séparent les segments 2, 4, et 5, porteurs des appendices masticateurs.

*Schéma II.* — Le développement pleural relatif à la fonction branchiale s'effectue par la protection des branchies : formation du branchiostège, et du scaphognatite : formation du pleurite prébranchial. Celui-ci dépend vraisemblablement du segment 5 puisqu'il recouvre exactement le scaphognatite qui est l'exopodite de la maxille, elle-même appendice appartenant au segment 5.

La trace de la soudure du pleurite prébranchial avec la carapace est le sillon latéral inférieur « en festons » qui joint les extrémités inférieures des sillons verticaux, V, W, X, Y.

*Schéma III.* — La musculature mandibulaire 3 envahit les « segments masticateurs » 4 et 5, repousse les sillons X et Y vers l'arrière, les fusionne partiellement, ce qui a pour résultat de diviser le segment 5 en deux zones, dorsale et pleurale, qui se trouvent séparées par le segment maxillaire 4. Ce stade est réalisé à divers degrés, chez trois formes du Secondaire : *Enopoclytia glæssneri* (Eno. gl.), *Eryma madagascariensis* (Ery. mad.), *Hoploparia longimana* (Hop. lon.).

Le sillon inférieur situé entre les chambres prébran chiale et branchiale est ainsi la portion inférieure du sillon Z (schéma I et II).

Parallèlement à l'extension, vers l'arrière, de la musculature mandibulaire, les sillons régressent dans leurs portions dorsale et ventrale. On peut imaginer que cette modification se produit suivant deux processus :

*Schéma IV.* — Le sillon X-Y d'*Eryma* est repoussé vers Z qui persiste dans sa portion dorsale. Ce stade, archaïque par la persistance de Z dorsalement, est réalisé chez *Homarus* (Hom.); mais par contre ce genre est plus évolué que le stade indiqué par ce schéma IV, car, dans la région ventrale, il n'a plus que la portion antérieure de la ligne « en festons ».

*Schéma V.* — Toute la portion dorsale de Z a régressé et il n'y a plus qu'un seul sillon dorsal; sur la ligne « en festons » inférieure, l'indentation formée par X n'existe plus, ce sillon ayant disparu, dans sa portion inférieure. Ce stade est réalisé chez *Nephrops* (Neph.).

Si l'étude, effectuée sur des formes actuelles, des insertions musculaires et endophragmales, n'apporte aucune preuve en faveur de la formation des sillons par les insertions musculaires, elle nous a fourni des points de repère grâce auxquels nous avons pu essayer de rechercher la véritable origine des sillons en suivant, à partir du Crustacé Décapode, hypothétique, entièrement métamérisé, comment se produit la fusion des segments et se modifient les sillons qui les limitent : pour une telle recherche, les Crustacés fossiles jouent un rôle primordial.

La figure ci-contre représente quelques-uns des stades hypothétiques (contours en tireté) ou réels ( contours en trait continu) qui ont pu conduire à la disposition observée sur les genres actuels *Homarus* et *Nephrops*. Voici, brièvement caractérisés, ces divers stades :

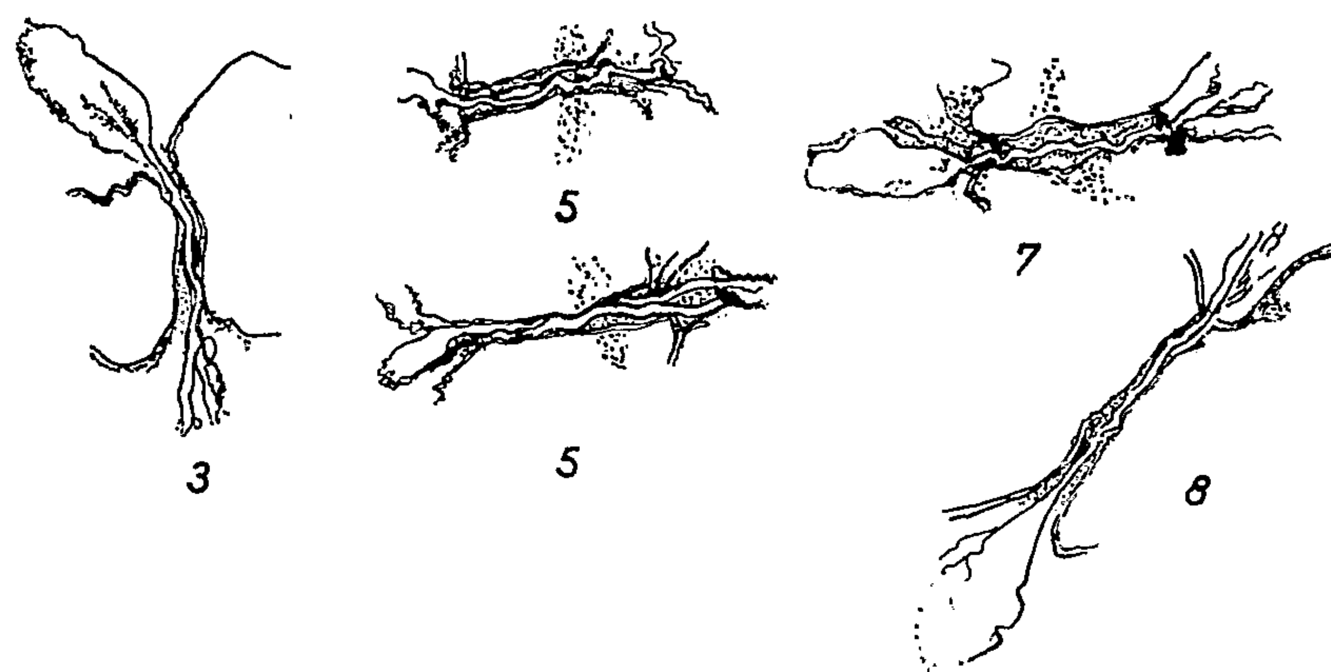
Les sillons verticaux de la carapace seraient ainsi les sillons de la métamérie originelle déplacés, fusionnés, regressés, sous l'influence de l'extension vers l'arrière de la musculature mandibulaire; le bord inférieur des segments céphaliques étant devenu le sillon latéral inférieur par suite du développement du pleurite prébranchial.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'infrastructure des plasmodesmes, dans les cellules parenchymateuses des cordons conducteurs jeunes de* Cucurbita pepo *L.* Note de M. **Roger Buvat**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les membranes pecto-cellulosiques des cellules étudiées sont traversées par des tractus de cytoplasme où pénètrent des tubules issus du réticulum endoplasmique. Malgré l'exiguïté de ces tractus, on peut se convaincre de la continuité des membranes plasmiques, entre cellules voisines.

Dans de précédentes publications [1], [2], nous avons montré que la pellicule ectoplasmique s'insinue dans les plasmodesmes et passe ainsi sans discontinuité d'une cellule à ses voisines. Nous avons également fait remarquer que des tubules issus du réticulum endoplasmique se rendent vers les orifices des plasmodesmes, de part et d'autre des membranes




Schémas d'interprétation des plasmodesmes des figures 2, 3, 5, 7, 8 (marqués de flèches).

pectocellulosiques, ce qui suggère une continuité entre les sinus endoplasmiques des cytoplasmes voisins.

Toutefois, il ne s'agissait, dans ces publications, que de plasmodesmes de cellules méristématiques, à membranes fines et, de plus, les tractus cytoplasmiques, dont le diamètre est de l'ordre de 200 Å, ne montraient

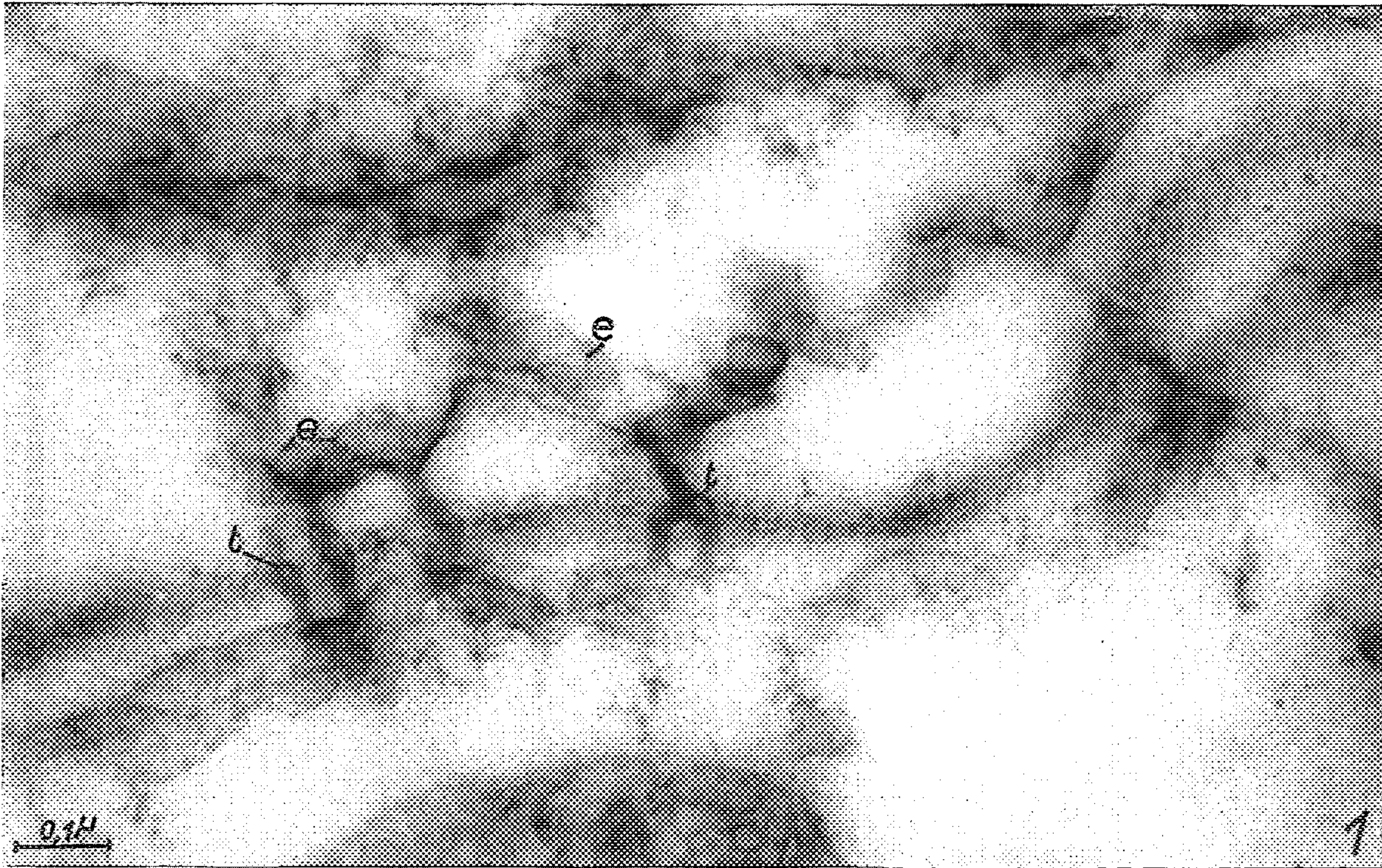
EXPLICATION DES FIGURES DES PLANCHES.

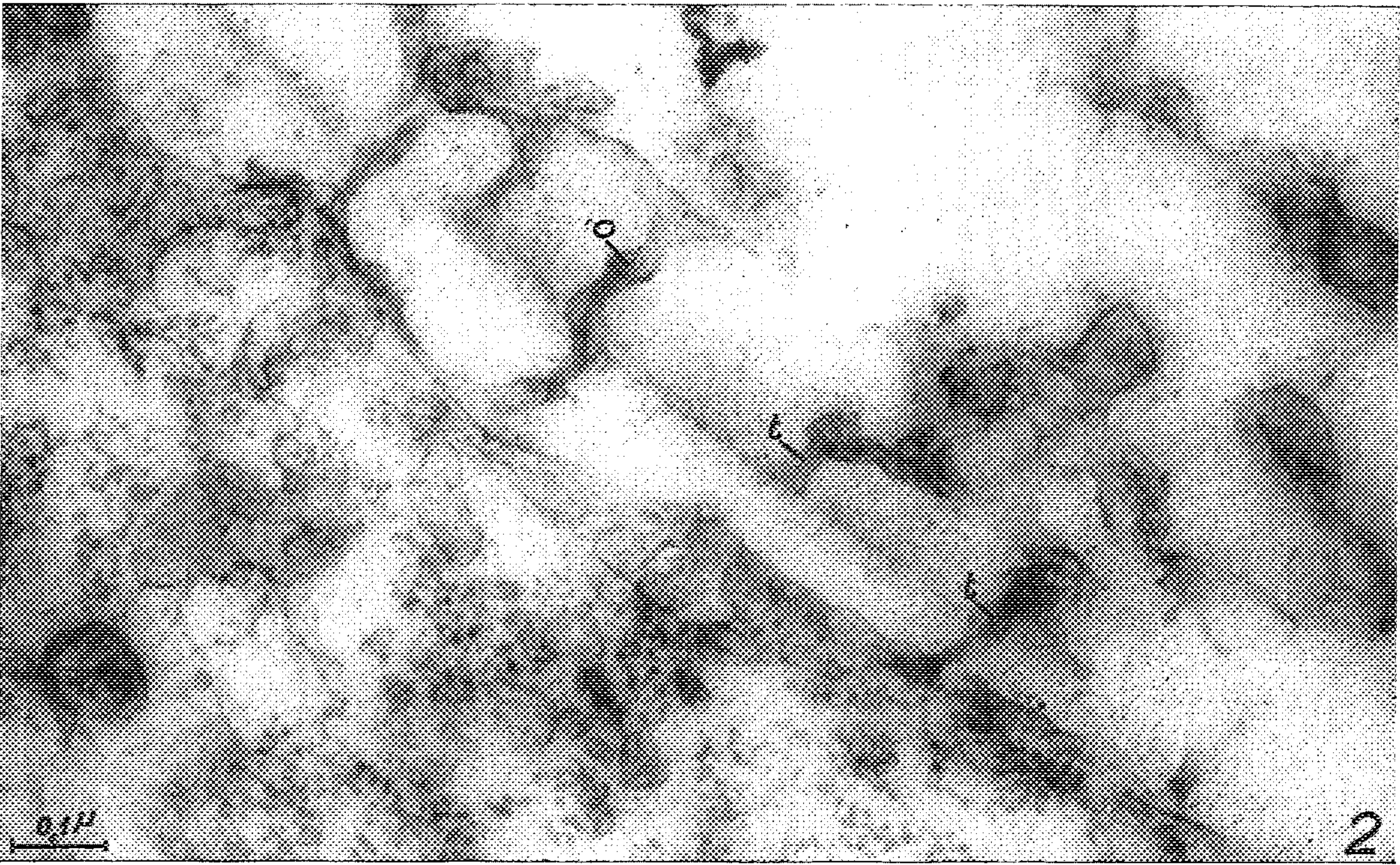
Toutes les figures concernent des cellules parenchymateuses de faisceaux conducteurs jeunes de *Cucurbita pepo.*

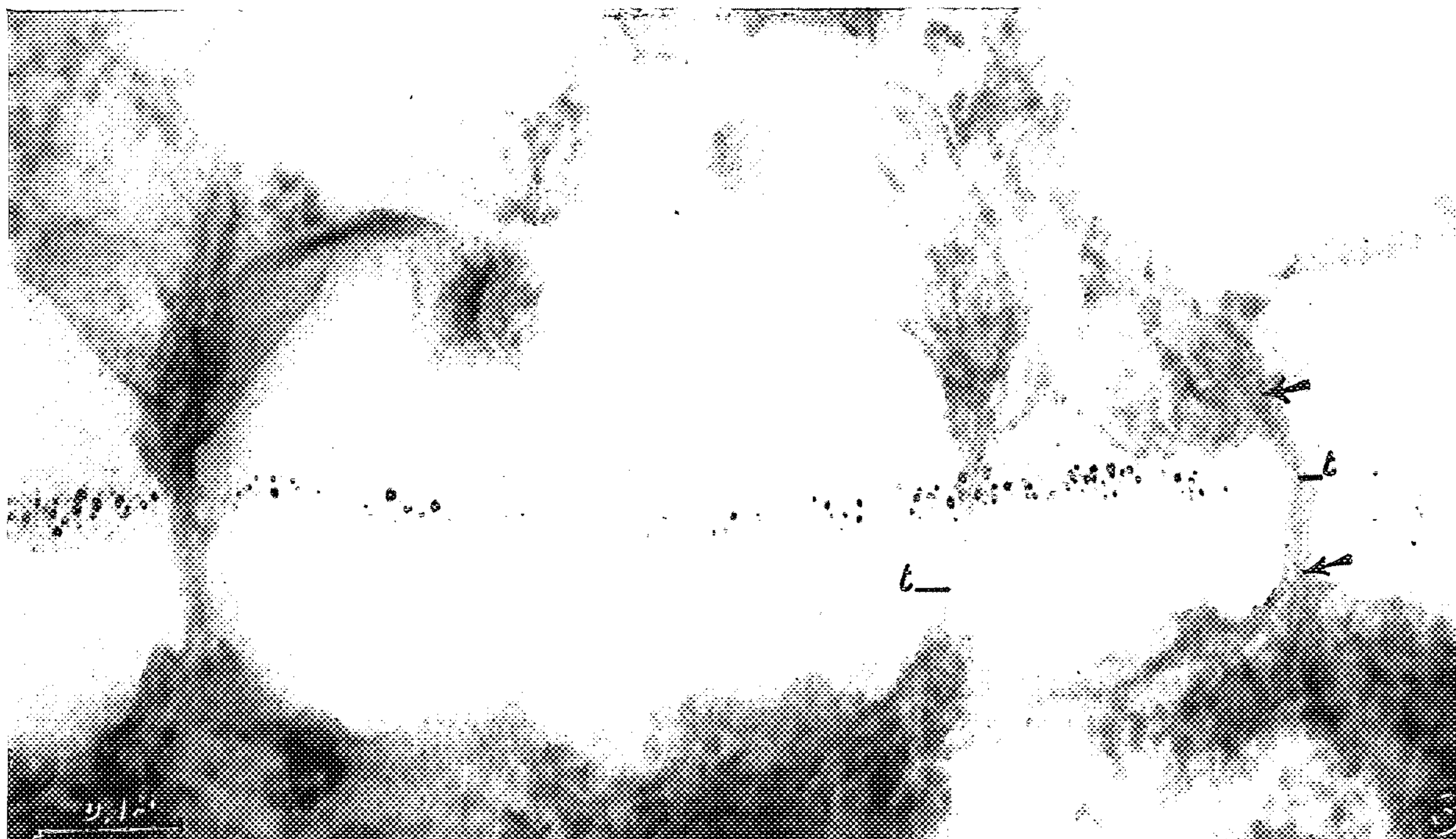
Fig. 1. — Groupe de plasmodesmes montrant la continuité entre les deux extrémités. Une ampoule ergastoplasmique se voit à la partie supérieure de trois d'entre eux (*e*). Un profil circulaire de tubule est manifeste au centre du canalicule de gauche (*t*) (G × 100 000).

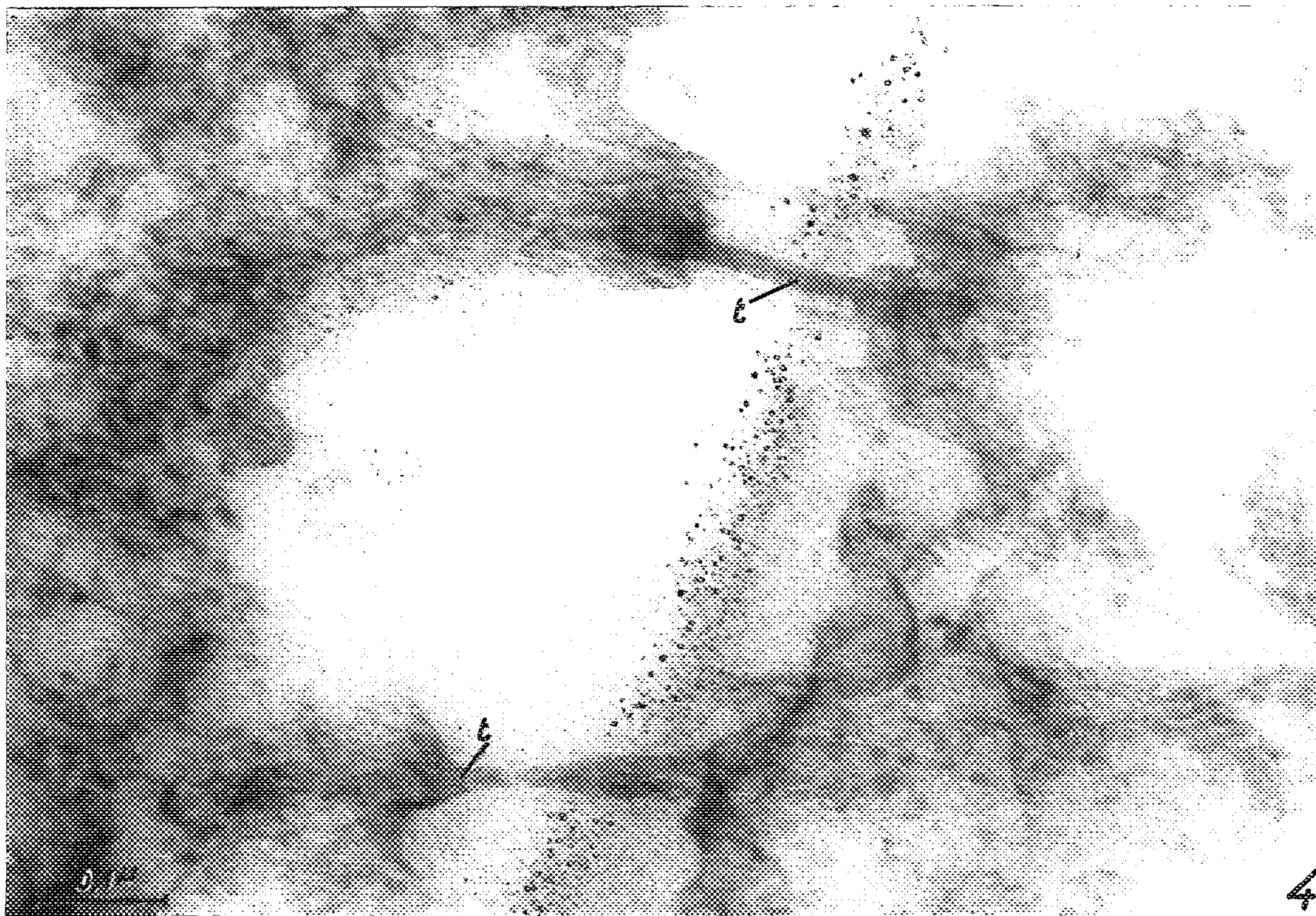
Fig. 2. — Groupe de plasmodesmes dont la plupart se montrent traversés par un double profil membranaire (tubule central). L'un des tubules débouche manifestement en *o*, à l'orifice du plasmodesme intéressé (G × 100 000).

Fig. 3 et 4. — Deux groupes montrant la pénétration directe de tubules ergastoplasmiques (*t*) dans les plasmodesmes (G × 160 000).

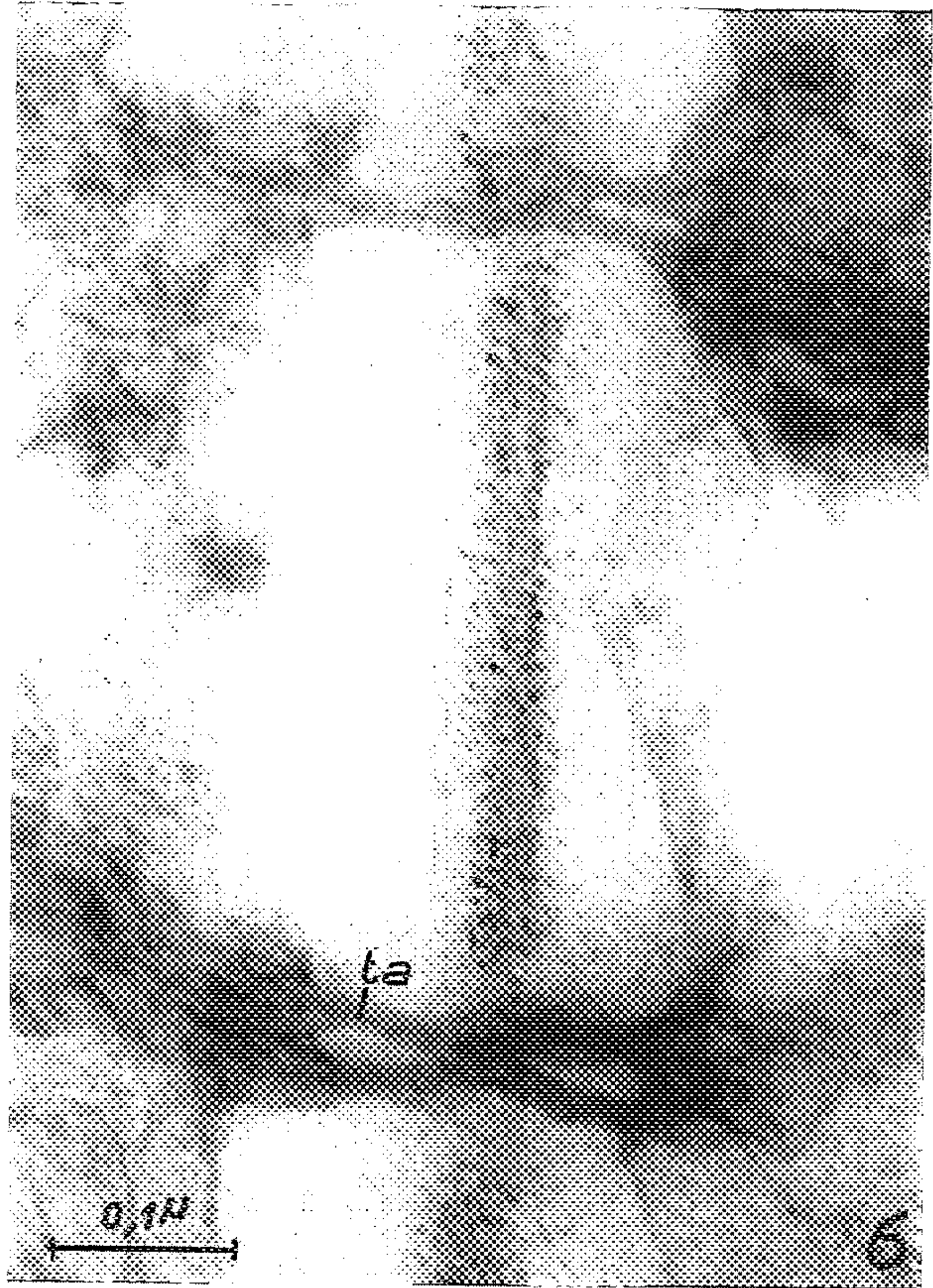

e
e
t
t
0,1μ
1

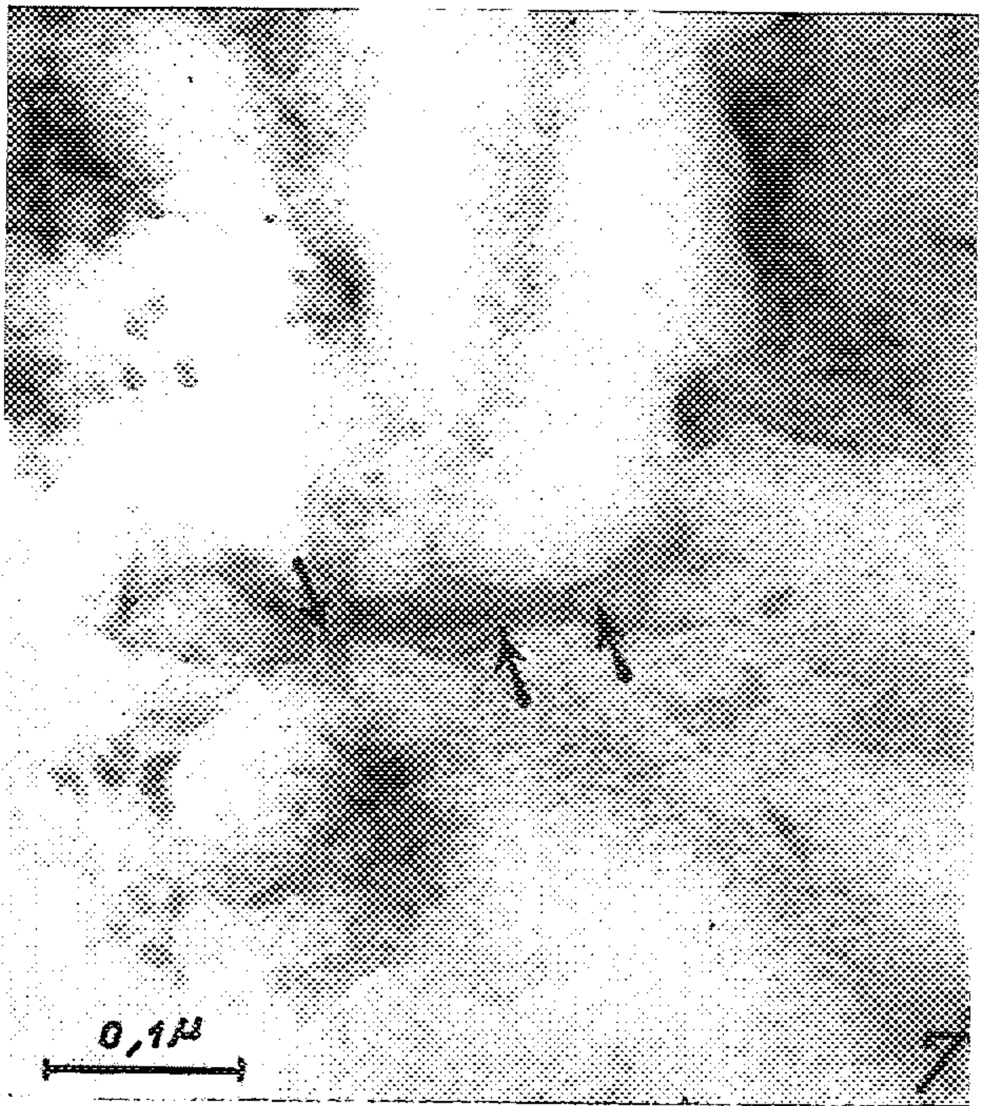

o
t
t
0,1μ
2

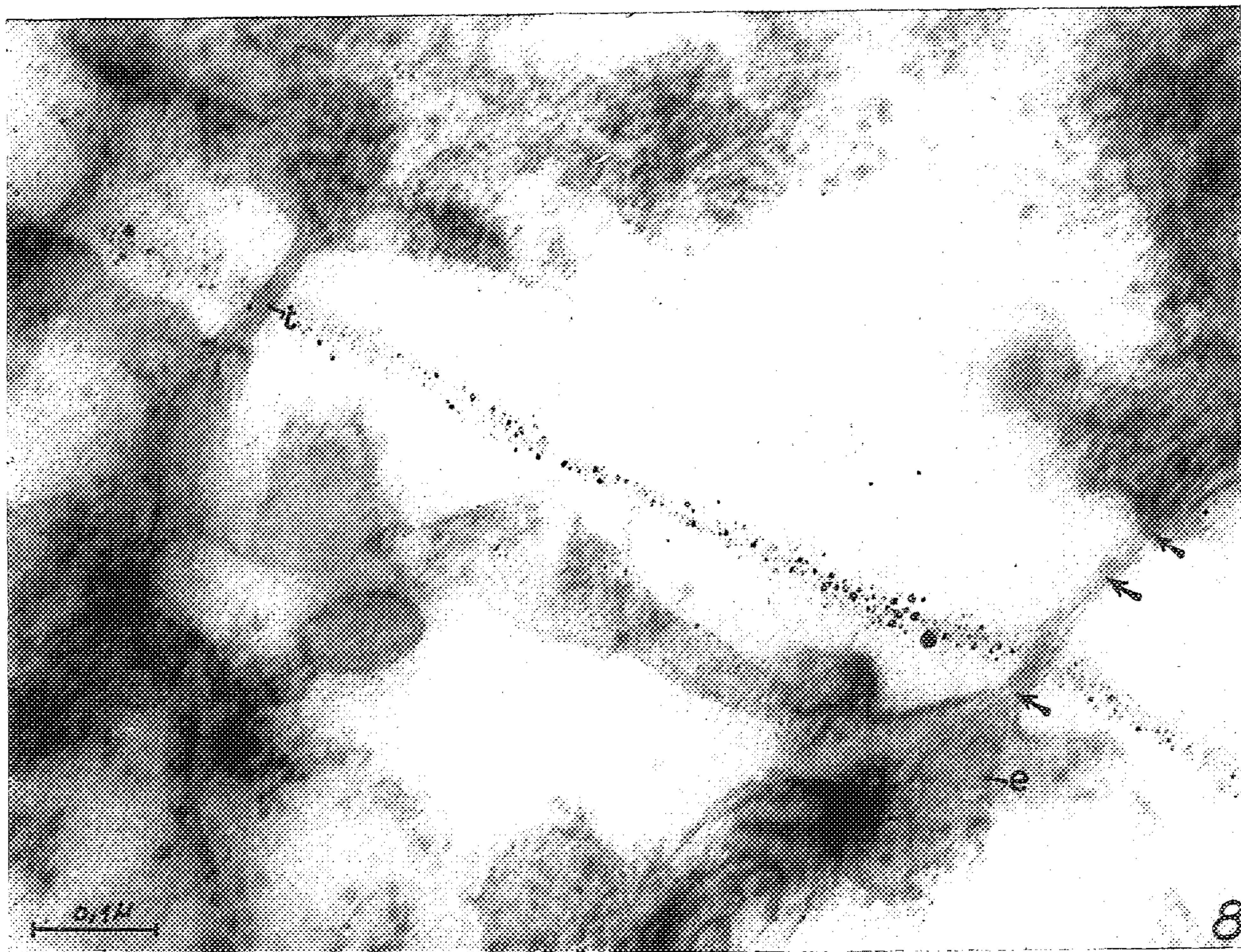

t
t
0.1μ
3

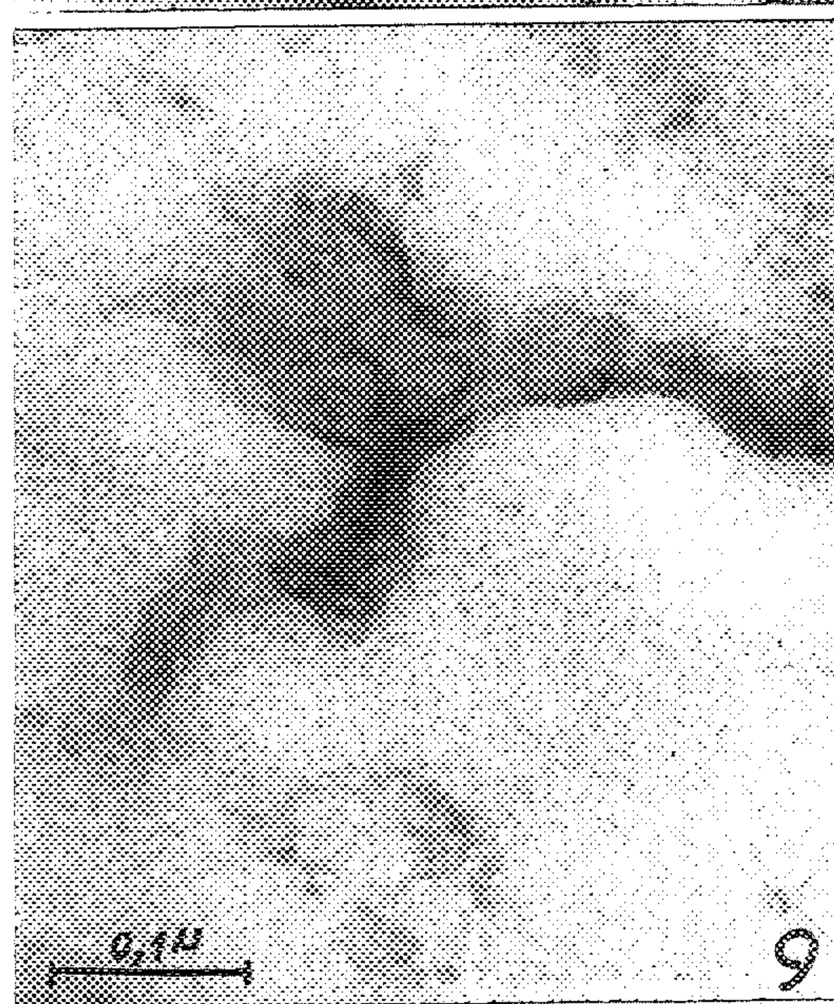

t
t
0.1μ
4

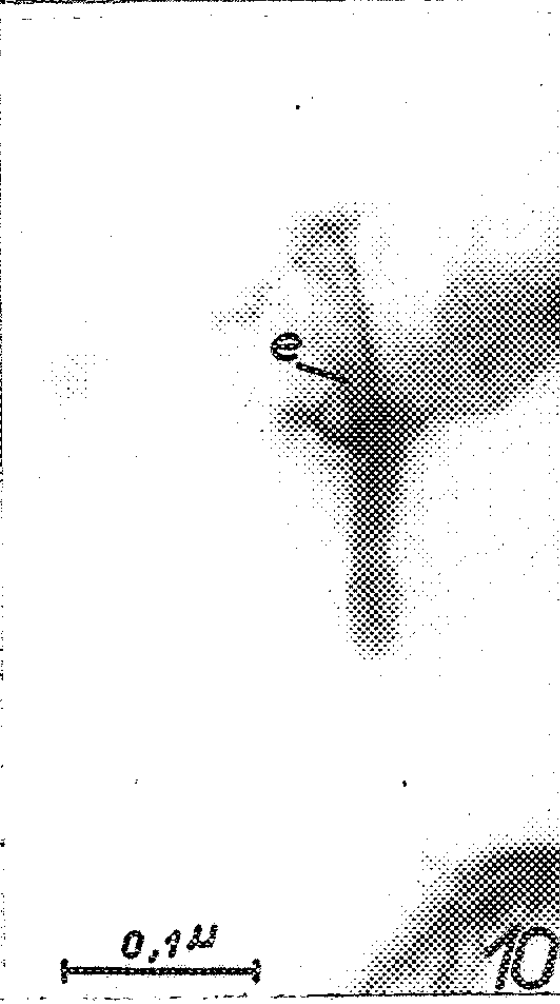

0,1 μ
5


ta
0,1 μ
6


0,1 μ
7


t
e
0,1μ
8


0,1μ
9


e
0,1μ
10

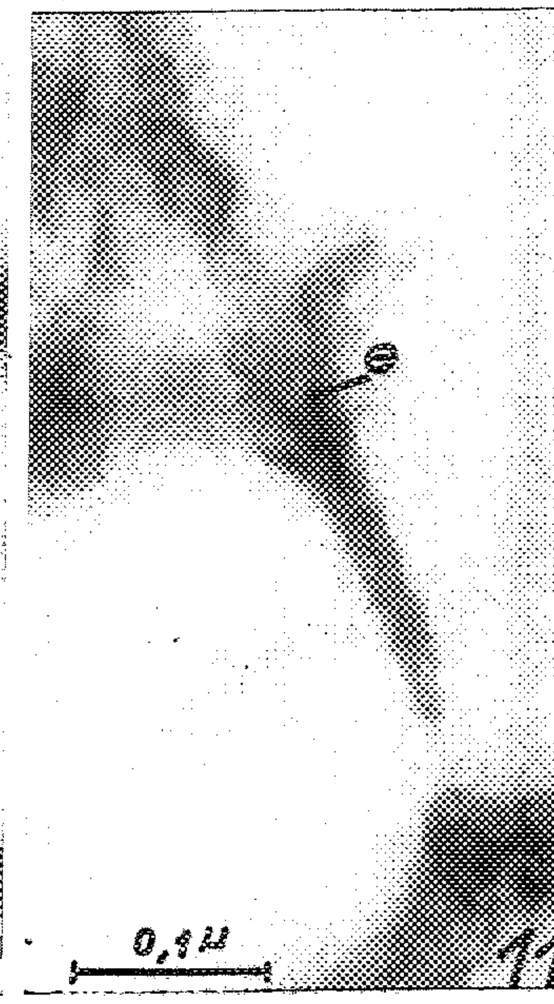

e
0,1μ
11

Fig. 5, 6 et 7. — Trois autres groupes montrant l'aspect strié en longueur des plasmodesmes, et le flottement des tubules qui peuvent s'accoler contre les bords du canal (flèche). Le tubule de la figure 7 est particulièrement sinueux *ta* : tubule aminci dans le canal (G × 160 000).

Fig. 8. — Trois autres exemples de pénétration de tubules dans les plasmodesmes. La continuité se voit en superposition avec le contour de l'orifice du plasmodesme (flèches) et le tubule de droite est renflé en ampoule à l'autre extrémité (G × 160 000).

Fig. 9. — Plasmodesme sinueux montrant la pénétration d'un tubule ergastoplasmique (G × 160 000).

Fig. 10 et 11. — Deux sections obliques de plasmodesmes : on y voit la pénétration du réticulum endoplasmique *e* (G × 160 000).

que très difficilement leurs infrastructures, à la limite de ce qu'il est raisonnable de considérer comme significatif, dans les conditions de fixation et d'inclusion des pièces végétales.

La continuité des structures cytoplasmiques, à travers les plasmodesmes, a été discutée au 9e Congrès international de Botanique, notamment par K. R. Porter et R. D. Machado ([3]). D'après des préparations de cellules fixées au permanganate de potassium, ces auteurs ont été conduits à admettre une discontinuité des membranes du réticulum endoplasmique, aux deux orifices des plasmodesmes, tout en reconnaissant que ce réticulum envoie régulièrement des prolongements vers ces orifices.

Ces divergences nous ont déterminé à reprendre l'étude des infrastructures des plasmodesmes sur des cellules déjà fort éloignées de l'état méristématique, et pourvues de grandes vacuoles et de chloroplastes. La fixation osmique a seule été utilisée, selon la technique de Palade.

Nous avons retrouvé, toutes les fois où le plan de section était favorable et la fixation apparemment correcte, la continuité de la pellicule ectoplasmique et l'aspect strié, longitudinalement, dans les plasmodesmes (*fig.* 2, 3, 5 et 6). De plus, dans de nombreux cas, nous avons constaté l'enfoncement de tractus du réticulum endoplasmique, par l'un des orifices ou par les deux, à l'intérieur des canalicules (*fig.* 4, 5, 7 à 11). Dans certains plasmodesmes (*fig.* 6), le tubule s'amincit et se réduit à un fin tractus, en partie responsable de la striation précédemment indiquée. Il est difficile d'affirmer que cet amincissement ne résulte pas de déformations dues à la fixation et à l'inclusion, d'autant plus qu'il s'agit d'un lieu de discontinuité où peuvent intervenir les différences de consistance à la limite du cytoplasme et de la membrane squelettique. D'ailleurs, il est fréquent de voir que les membranes plasmiques, un peu flottantes à l'intérieur des plasmodesmes, s'y trouvent déviées et s'accolent aux bords, ce qui les confond plus ou moins avec la pellicule ectoplasmique (*fig.* 5, flèche; *fig.* 7).

Ces précautions prises, il reste évident que des membranes plasmiques, autres que la pellicule ectoplasmique, pénètrent dans les plasmodesmes. De plus, on trouve des figures plus favorables que les précédentes, où l'on peut suivre des profils membranaires doubles, pénétrant et parfois traversant le plasmodesme (*fig.* 1, 4, 5, 7 à 11). Ces figures montrent que, au moins

dans certains plasmodesmes, il existe une *continuité entre les réticulums endoplasmiques* des cellules voisines (*fig.* 5, 7, 8, éléments marqués de flèches).

Si, maintenant, nous reportant du cytoplasme fixé au cytoplasme vivant, nous pensons à la fluidité et à la mobilité de cette substance vivante, nous pouvons concevoir que le réticulum endoplasmique est lui-même une structure mouvante. Nous avons reconnu d'ailleurs, en étudiant le devenir du phragmoplaste lors de la cytodiérèse (4), que des membranes du réticulum endoplasmique peuvent naître *de novo*. Il est donc bien probable que la continuité de ce réticulum, au travers des plasmodesmes, n'est pas nécessairement immuable et permanente. Sa fréquence est manifestée par l'orientation presque constante de tubules plasmiques vers les orifices et jusqu'au contact des canalicules intercellulaires, mais le passage continu peut très bien se rompre et se rétablir, aux extrémités d'un même plasmodesme.

Nous sommes ainsi amené à maintenir notre manière de voir antérieure (1), (2), (4). L'ensemble des membranes plasmiques présentes dans les plasmodesmes (pellicule ectoplasmique et réticulum endoplasmique) n'y réalisent aucun barrage qui confère l'autonomie structurale aux cellules vivantes. La membrane squelettique, pecto-cellulosique, est plus un appareil de soutien, et peut-être un vecteur de solutions nutritives, qu'une prison, pour les cellules végétales.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) *Compte rendus*, 245, 1957, p. 198.

(2) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 19, 1958, p. 121-161.

(3) R. D. Machado et K. R. Porter, *C. R. du* 9e *Congrès international de Botanique* (vol. II A, p. 23) et Communications personnelles, Montréal, 1959.

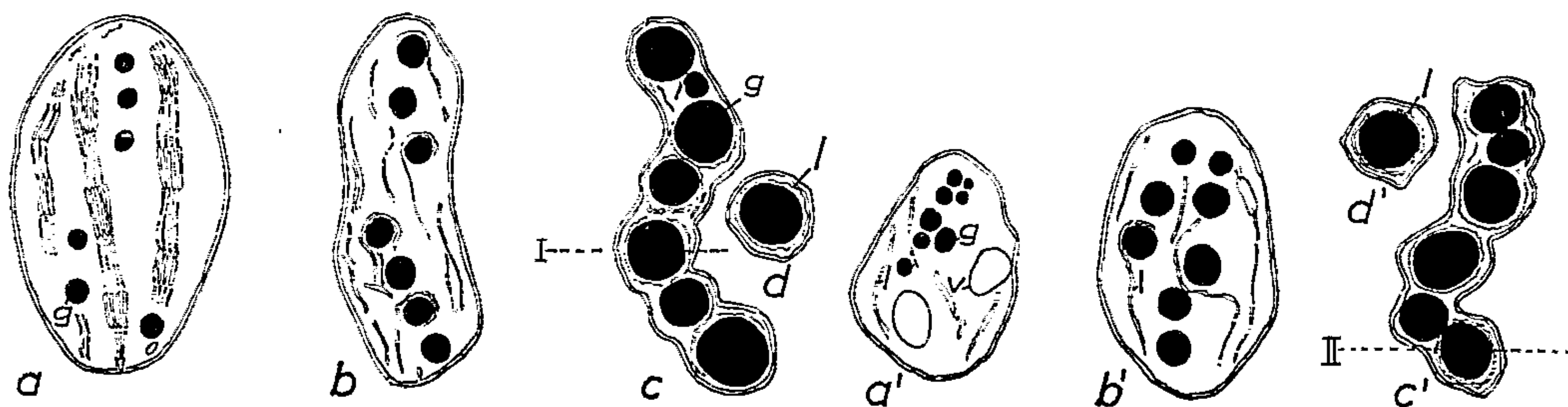
(4) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 233.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale supérieure.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Développement inframicroscopique des chromoplastes, au cours de l'ontogenèse des fleurs ligulées de* Chrysanthemum segetum *L.* Note (*) de Mme **Arlette Lance-Nougarède**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les chromoplastes de *Chrysanthemum segetum* peuvent se différencier à partir de plastes d'abord chlorophylliens, après régression de leur lamellisation caractéristique, mais aussi à partir de plastes plus jeunes, de structure d'abord indécise et dont les caractères ne s'affirment qu'avec l'élaboration des pigments.

Les travaux de Schimper ([1]), puis ceux de Guilliermond ([2]) ont autrefois discuté de l'origine et de la genèse des chromoplastes. Très récemment, les recherches électroniques de Steffen et Walter ([3]), puis celles de Frey-Wyssling et de Kreutzer ([4]) ont montré que les chromoplastes à pigment




*a*, plaste chlorophyllien dans une cellule vacuolisée d'une ligule jeune; premier dépôt de pigment en *g*; *b*, phase transitoire, destruction de la lamellisation chlorophyllienne, augmentation du nombre des globules de pigment et réduction de la substance fondamentale; *c*, chromoplaste d'une ligule adulte où la membrane plastidale externe s'applique contre les globules de pigment, *g*; *a'*, plaste jeune dans une cellule de très jeune ligule; structure complexe, mais indécise (*voir* texte); *b'*, phase transitoire, augmentation du nombre et de la taille des globules de pigment et réduction de la substance fondamentale; *c'*, chromoplaste adulte; *d* et *d'*, sections transversales passant par le plan I et par le plan II; le chromoplaste apparaît alors comme un globule isolé dans le cytoplasme; il est entouré par la double membrane plastidale et par des lamelles internes résiduelles, *l*, simples *d*, ou doubles *d'*.

rouge ou jaune peuvent être classés en trois types suivant que le pigment caroténoïde se dissout dans des globules lipophiles, cristallise ou est incorporé dans des filaments lipoprotéiques.

L'étude sur le vivant, au microscope optique, des épidermes et du parenchyme des ligules de *Chrysanthemum segetum* révèle, dans le cytoplasme, la présence d'un très grand nombre de globules jaunes, épars, qui n'offrent pas entre eux de rapports apparents. Cette disposition si spéciale, difficilement interprétable, nous a incitée à une étude plus approfondie au microscope électronique.

Dans les zones méristématiques des primordiums ligulaires en cours d'édification, le cytoplasme, dense, riche en grains de Palade (*pl.* 1, *fig.* 1),

montre des mitochondries juvéniles, peu structurées, *m*, et des proplastes, *P*, caractérisés par leurs dimensions supérieures. Les plastes des zones les plus vacuolisées, généralement arrondis (*pl.* 1, *fig.* 2) ou ovoïdes, de 2 à 3 μ de longueur, ont une substance fondamentale très abondante où se différencient un petit nombre de granums, *gr*, de faible taille, possédant de trois à six disques empilés et séparés par des zones intergranaires irrégulièrement lamellisées. Quelques vésicules amylifères se développent parfois et repoussent les granums dans les zones plastidales périphériques. Lors de l'édification des lobes corollins, on ne peut donc pas déceler de transformation plastidale évidente correspondant à un dépôt de pigment.

Mais, dans le jeune bouton recouvert par les bractées involucrales, les lobes corollins poursuivent leur croissance. Les premières manifestations d'une élaboration pigmentaire apparaissent simultanément dans les plastes des cellules les plus vacuolisées de la jeune corolle et dans ceux des cellules du même organe parvenues au tout premier stade de leur différenciation. Certains plastes des cellules ligulaires vacuolisées (*pl.* 1, *fig.* 3) montrent d'abondantes lamelles qui forment sur leur trajet des granums irréguliers, *gr*, plus épais et plus nombreux que ceux des plastes des primordiums ligulaires. Dans leur substance fondamentale assez réduite, on remarque quelques globules osmiophiles, *g*. D'autres plastes (*pl.* 2, *fig.* 1), de taille identique aux précédents, ont, par contre, une très abondante substance fondamentale où de longues lamelles, *l*, sont irrégulièrement disposées. A l'extérieur des lamelles, de gros globules osmiophiles, *g*, pouvant atteindre 1500 Å de diamètre, se sont différenciés. Ces faits traduisent le dépôt d'un pigment caroténoïde dans la phase lipophile du plaste et la disparition simultanée de la lamellisation et du pigment chlorophyllien. Les lamelles internes résiduelles (*pl.* 2, *fig.* 1, *l*) viennent parfois au contact des globules, *g*, qu'elles entourent plus ou moins complètement. Mais le nombre des globules osmiophiles augmente (*pl.* 2, *fig.* 2), tandis que les lamelles plastidales internes, *l*, se raréfient encore. La substance fondamentale du plaste se résorbe alors rapidement (*pl.* 3, *fig.* 1 et 2) et le plaste maigrit. La membrane plastidale externe double vient finalement s'appliquer étroitement contre les globules de pigment : le chromoplaste est, dès lors, adulte (*pl.* 3, *fig.* 3). Ces processus sont très rapides et l'amaigrissement considérable du plaste provoqué par la réduction de sa substance fondamentale accompagne toujours le dépôt de pigment.

Dans les cellules des ligules jeunes, lorsque les vacuoles commencent à s'individualiser, les plastes jeunes sont de structure complexe et indécise (*pl.* 3, *fig.* 4). Quelques ébauches imprécises de lamelles, *l*, se dessinent dans leur substance fondamentale qui renferme souvent des vésicules, *v*, bordées d'une paroi simple et identique à celles décrites chez les plastes amylifères. On remarque, enfin, des globules osmiophiles, *g*, semblables à ceux des chromoplastes plus âgés. Tandis que la différenciation s'affirme, ces éléments de nature complexe ne forment cependant ni granums véri-

Échelle : le trait au bas et à gauche des figures représente 0,25 μ.

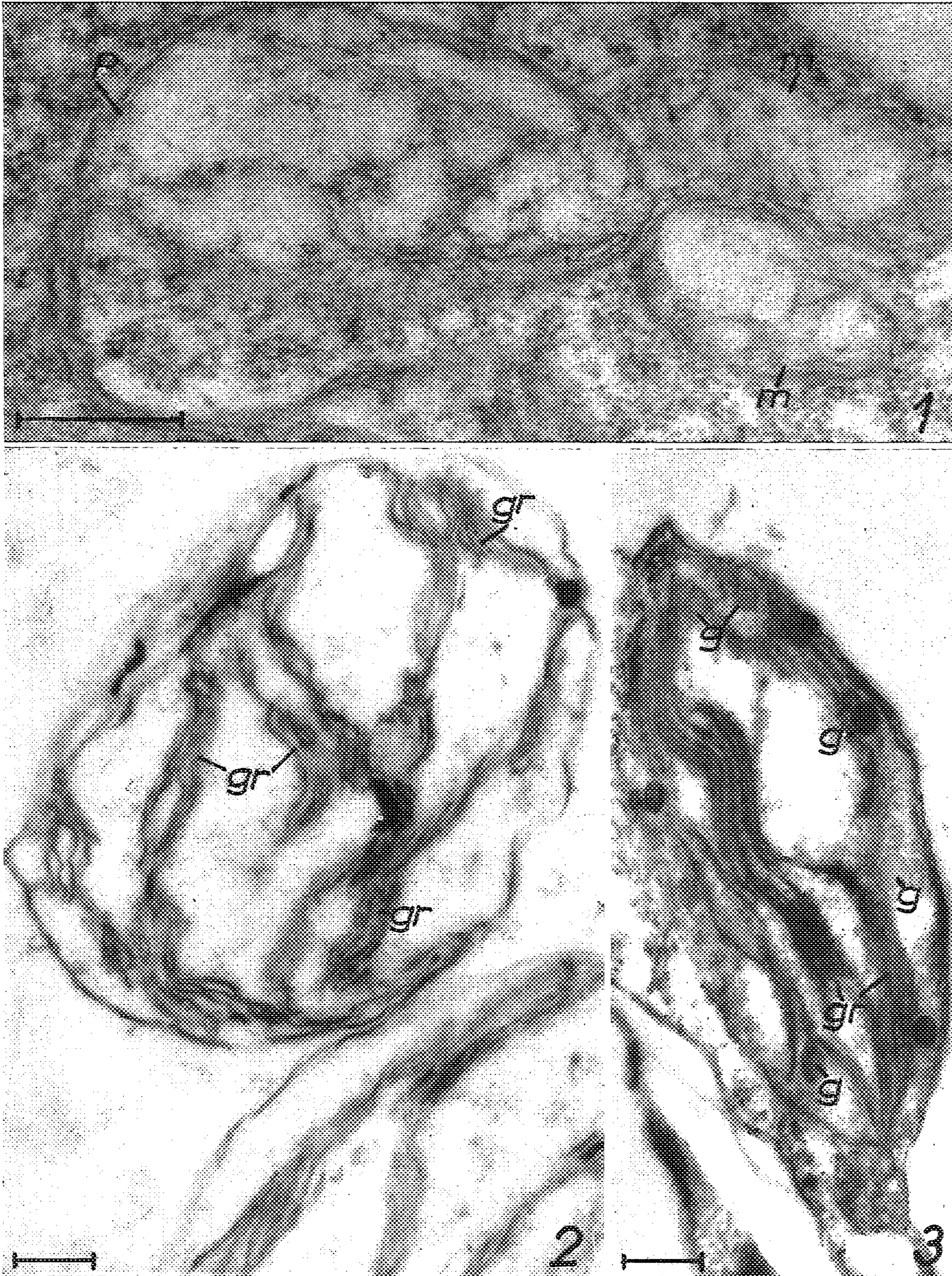



PLANCHE I. — Fig. 1. Primordium ligulaire; aire cytoplasmique méristématique avec un proplaste *P* et deux mitochondries *m*, péu structurées. Fig. 2. Primordium ligulaire; plaste chlorophyllien montrant quelques granums *gr* dans une abondante substance fondamentale. Fig. 3. Plaste d'une cellule jeune; forte lamellisation interne et premiers globules de pigment en *g*.

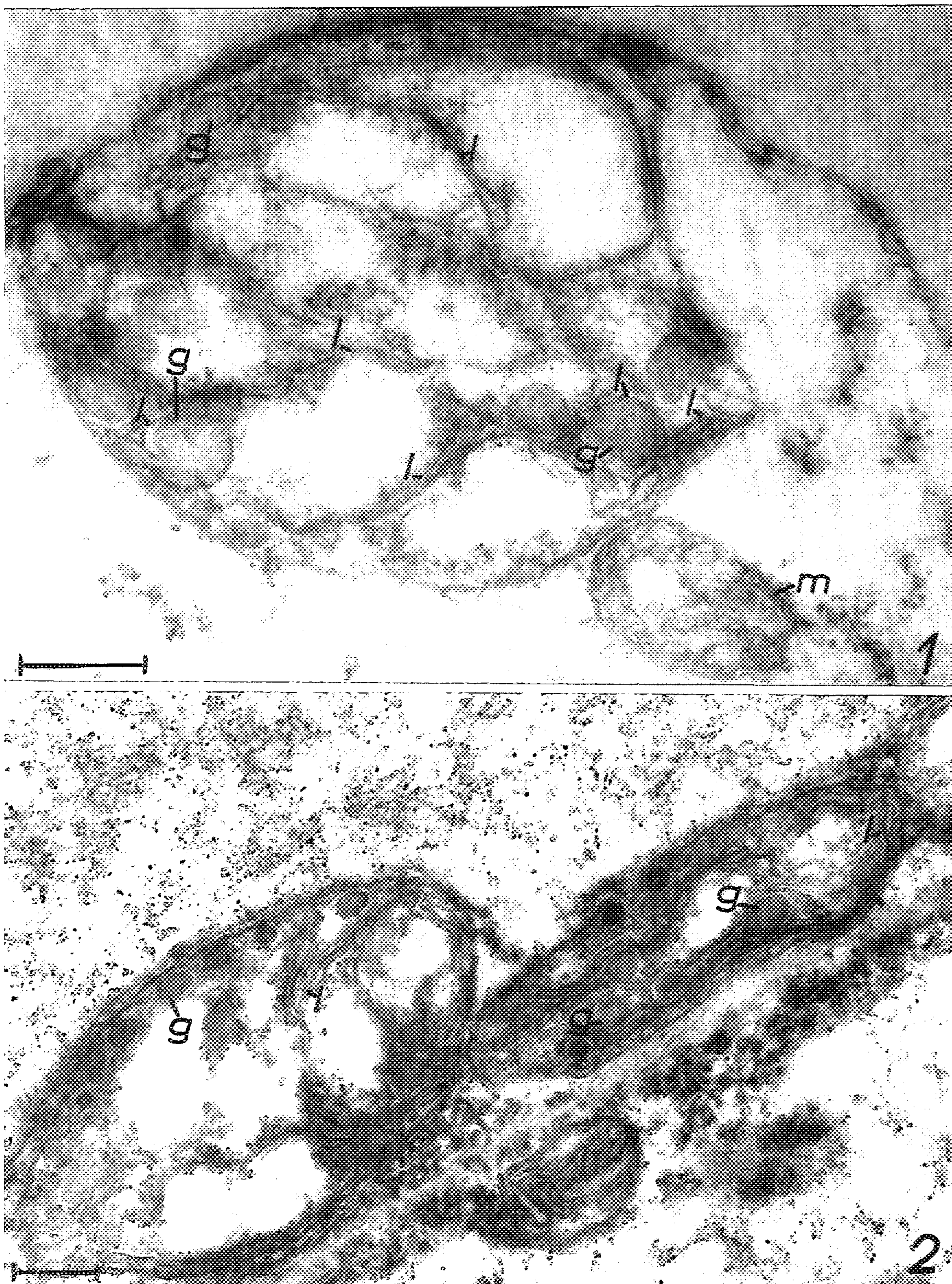



PLANCHE II. — Fig. 1. Plaste d'une cellule jeune; résorption des lamelles internes, *l*, et dépôt de pigment en *g*. Fig. 2. Plaste d'une jeune corolle, augmentation du nombre des globules de pigment et disparition de la lamellisation.

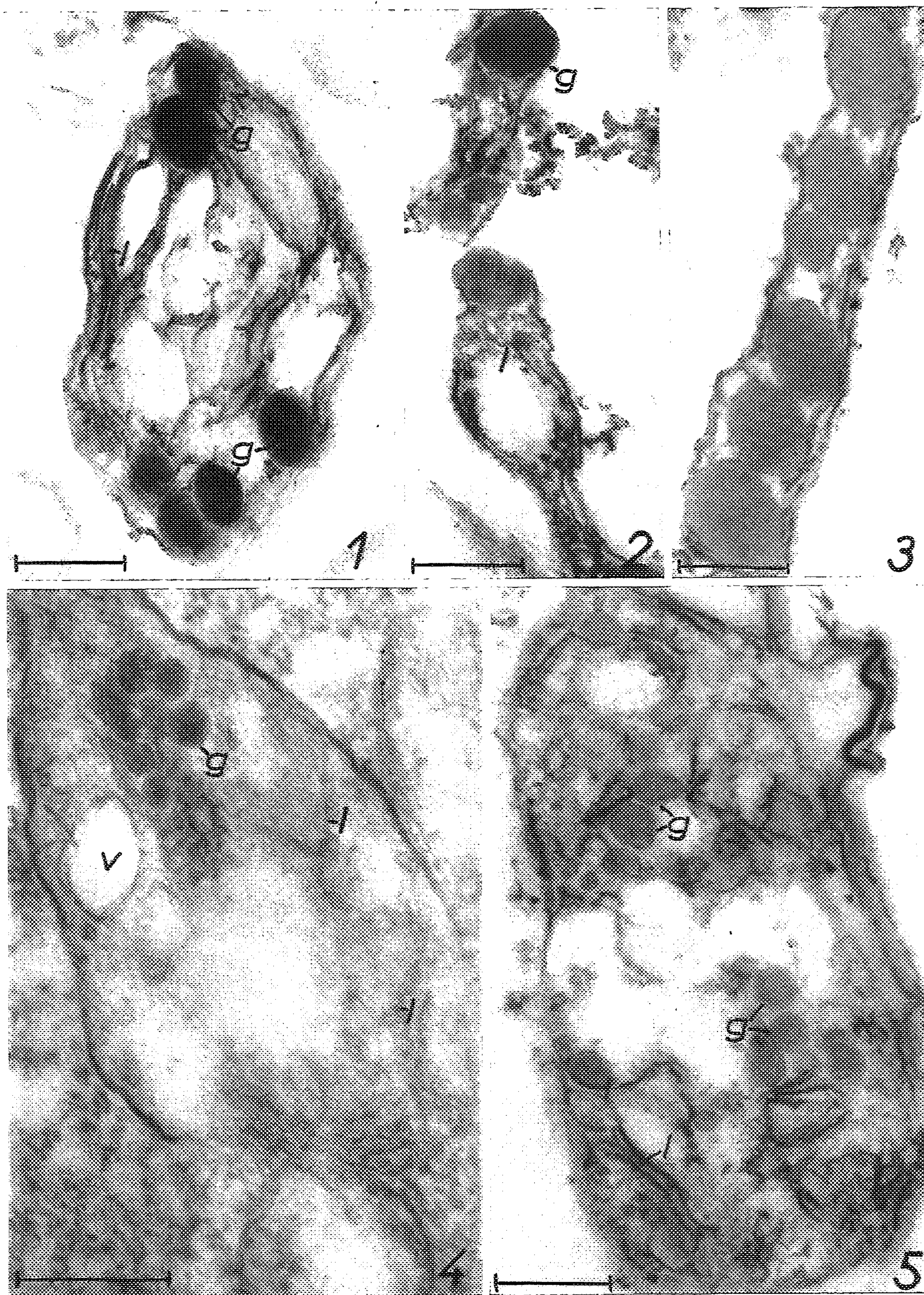
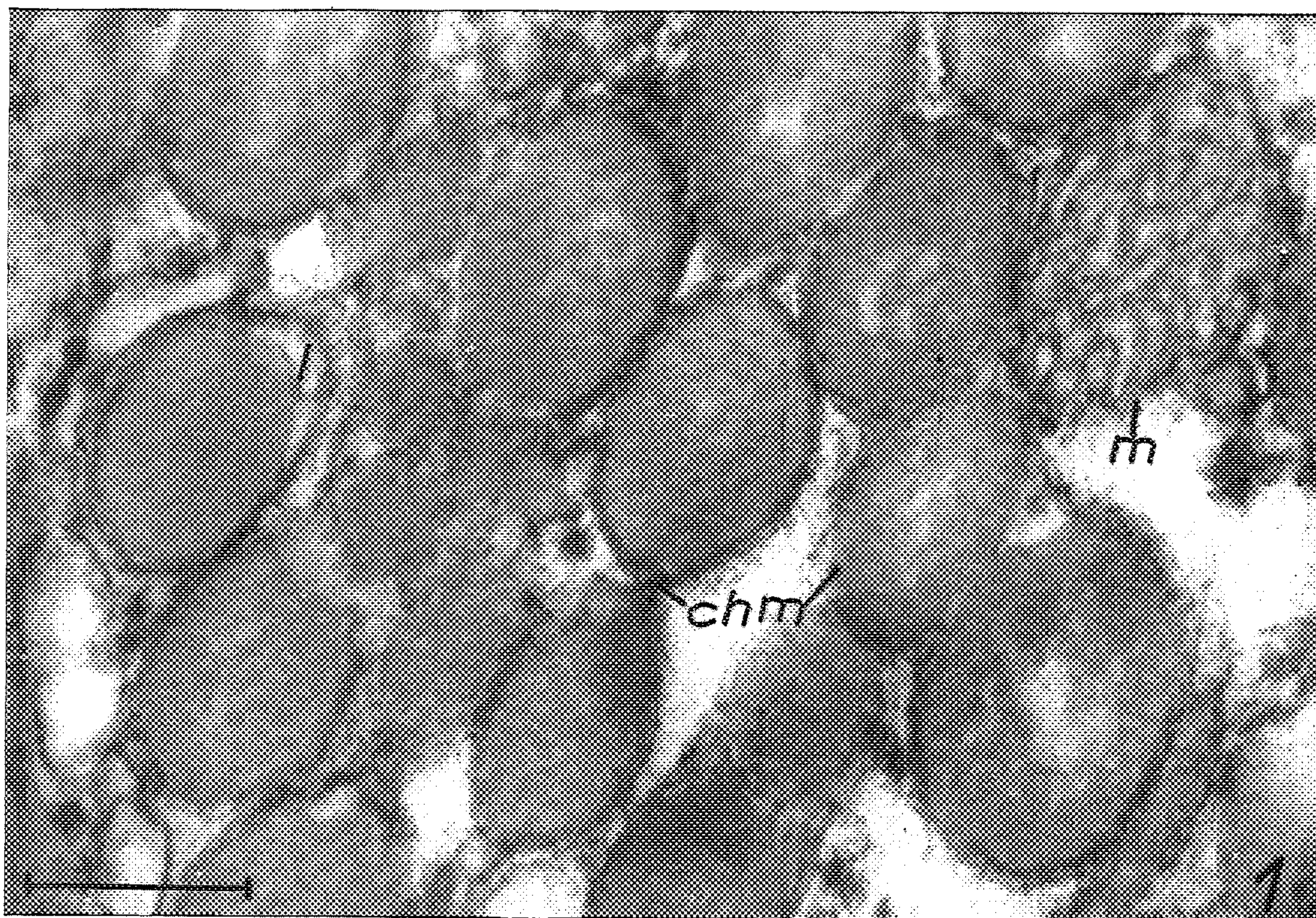



PLANCHE III. — Fig. 1 à 3. Cellules vacuolisées d'une jeune corolle. Fig. 1. Chromoplaste jeune avec quelques lamelles internes *l*. Fig. 2. Phase transitoire, perte de la lamellisation interne et réduction de la substance fondamentale. Fig. 3. Chromoplaste adulte (*voir* texte). Fig. 4. Cellule encore méristématique d'une ligule jeune, plaste jeune, dépôt de pigment en *g*, formation de vésicules *v* et de lamelles internes indécises *l*. Fig. 5. Phase ultérieure; accentuation du dépôt de pigment.



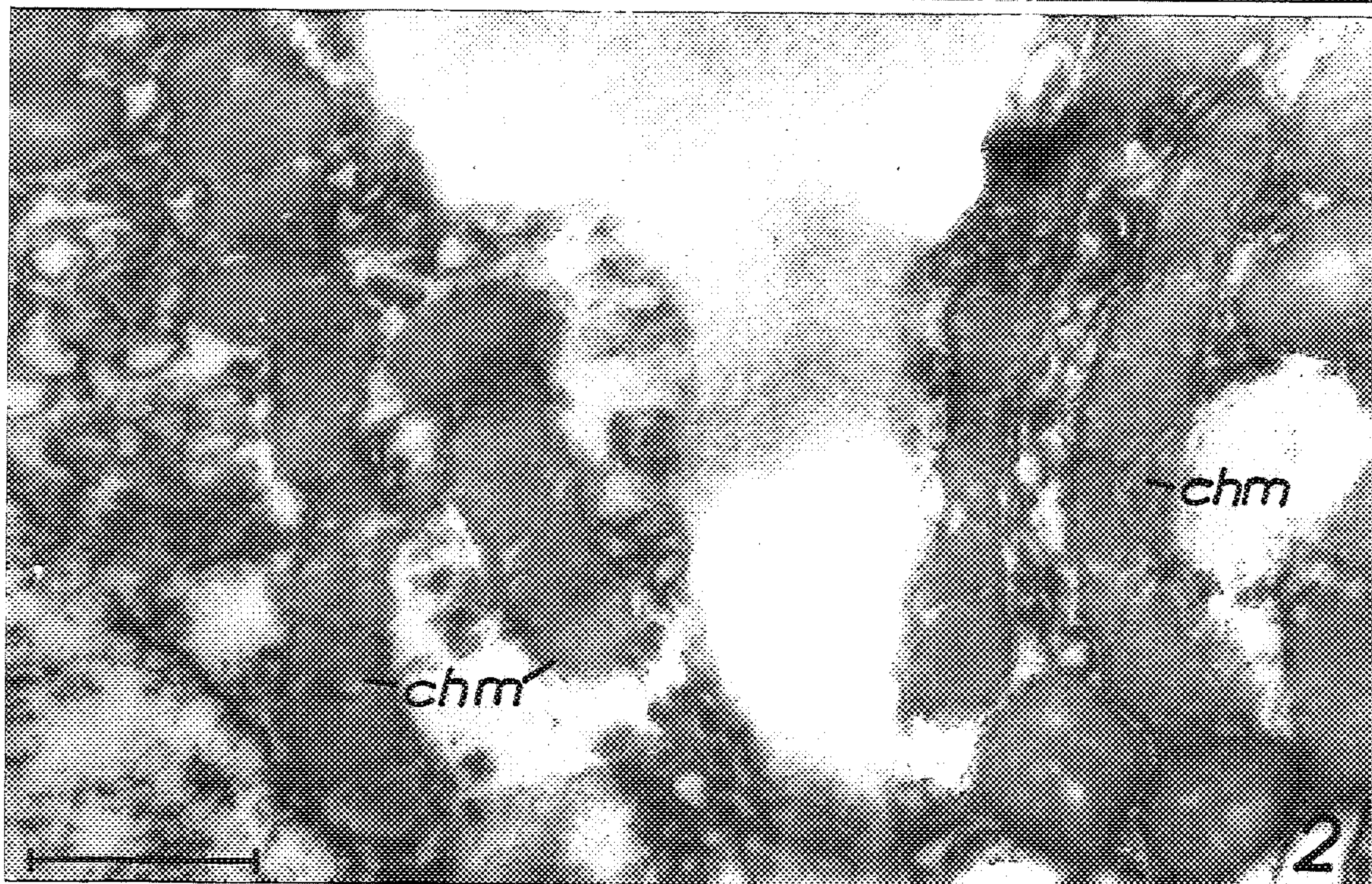




PLANCHE IV. — Fig. 1. Chromoplaste adulte *chm* des cellules de l'épiderme supérieur d'une ligule. Fig. 2. Chromoplaste adulte *chm* des cellules parenchymateuses d'une ligule.

tables, ni amidon. Ils grandissent (*pl.* 3, *fig.* 5) et le nombre de leurs globules osmiophiles s'accroît. Ils évoluent, plus tard, en réduisant leur substance fondamentale comme les plastes d'abord chlorophylliens des régions vacuolisées.

La planche 4 (*fig.* 1) montre une aire cytoplasmique de l'épiderme supérieur d'une ligule adulte. On reconnaît en *m*, des mitochondries pourvues d'abondantes crêtes internes et, près d'elles, des chromoplastes, *chm*, adultes, entourés d'une membrane double de 150 Å d'épaisseur et dont les globules osmiophiles peuvent atteindre le diamètre des mitochondries. Les chromoplastes de l'épiderme inférieur sont moins nombreux que ceux de l'épiderme supérieur, mais leur infrastructure est identique. Dans les cellules parenchymateuses des ligules adultes, les chromoplastes ont, par contre (*pl.* 4, *fig.* 2), des globules de pigment de diamètre souvent inférieur à ceux des cellules épidermiques.

Les schémas de la figure 1 résument l'évolution infrastructurale des chromoplastes depuis les phases précoces de l'élaboration pigmentaire jusqu'à l'état adulte.

Au microscope optique, la membrane plastidale qui unit plusieurs globules de pigment est rendue difficilement observable par l'amaigrissement considérable du plaste et par la résorption presque totale de sa substance fondamentale.

*En conclusion*, au cours de la genèse des ligules, les plastes d'abord chlorophylliens perdent très tôt leur structure lamellaire et se chargent de globules pigmentaires, tandis que leur substance fondamentale se réduit. Les plastes jeunes des zones méristématiques présentent, au début de la différenciation, des caractères indécis de plastes chlorophylliens, amylifères ou pigmentés, avant d'évoluer en chromoplastes adultes. Dans les chromoplastes adultes, les rapports nouveaux qui unissent la membrane plastidale externe, les lamelles internes résiduelles et les globules chargés de pigments caroténoïdes permettent d'interpréter les images fournies par l'observation au microscope optique.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) *Jb. wiss. Bot.*, 16, 1885, p. 1-247.

(2) *Revue de Botanique*, 31, 1919, p. 416-512.

(3) *Naturwiss.*, 42, 1955, p. 395-396.

(4) *Planta*, 51, 1958, p. 104-114 et *J. Ultr. Res.*, 1, 1958, p. 397-411.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le comportement du noyau chez le* Batophora Oerstedii, *J. Ag.* (*Dasycladacées*) *privé de lumière*; *ce qu'on peut en déduire sur la structure des nucléoles.* Note (*) de Mme **Simone Puiseux-Dao**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les modifications que subit le noyau conduisent à penser que les nucléoles sont, dans cette espèce, filamenteux; ils sécrètent une grande quantité de gouttelettes qui traversent le nucléoplasme pour passer dans le cytoplasme à travers la membrane nucléaire. La partie filamenteuse peut correspondre au *nucleolonema*, les gouttelettes à la *pars amorfa*, décrit par Cl. Estable et J. Sotelo.

Le noyau unique du *Batophora Oerstedii* se situe dans la partie basale de la plante comme celui de l'*Acetabularia mediterranea*; ses dimensions sont identiques et il possède aussi des nucléoles très volumineux plus ou moins serpentiformes. Le caractère polyploïde de ce noyau a été mis en évidence récemment [S. Puiseux-Dao ([7])]; cette démonstration a permis de voir que la masse nucléolaire est en fait composée d'un ensemble de 16 nucléoles (ou plus) qui s'agglomèrent plus ou moins en grossissant. Ces nucléoles sécrètent d'abondantes gouttelettes qui traversent le nucléoplasme et sortent par des pores de la membrane nucléaire dans le cytoplasme avoisinant. Cette sécrétion se retrouve d'ailleurs chez l'*Acetabularia mediterranea*; elle est cependant moins facile à percevoir.

L'observation au microscope photonique du noyau de plantes placées dans des conditions anormales donne des renseignements sur son fonctionnement et montre que l'émission des gouttelettes nucléolaires dépend des conditions métaboliques de la cellule [S. Puiseux-Dao ([8])]. Si l'on suit par exemple l'évolution des nucléoles lorsque les plantes vivent longtemps à l'obscurité de la même manière que H. Stich ([1]) et J. Brachet ([2]) l'ont fait sur l'*Acetabularia mediterranea*, on constate les faits suivants : la basophilie de ces organites diminue, et, de moins en moins denses, ils se rassemblent en un amas spumeux arrondi et peu colorable; les dimensions générales du noyau sont alors plus petites. En examinant avec attention les transformations des nucléoles, il est possible d'apporter des précisions supplémentaires sur la structure de ceux-ci. Normalement, ils semblent composés de travées épaisses intriquées qui leur donnent l'aspect de filets à mailles irrégulières; sur ces travées se détachent les gouttelettes de sécrétion (*fig.* 1). Au fur et à mesure que se prolonge le séjour à l'obscurité, les émissions nucléolaires deviennent plus rares et les travées s'amenuisent considérablement. Les nucléoles constitués de fibrilles de plus en plus fines se réunissent (*fig.* 2); en certains points se distinguent des plages plus larges qui disparaissent progressivement comme si les derniers produits de sécrétion se rassemblaient en ces niveaux. Quand les conditions d'éclairement habituelles sont rendues, les filaments s'épaississent de nouveau

et leur basophilie augmente peu à peu, les nucléoles grossissent, puis les sécrétions réapparaissent; après une dizaine de jours, le fonctionnement est redevenu normal.

Si l'on s'en réfère aux travaux de Cl. Estable et J. Sotelo sur divers matériels animaux et végétaux ([3]), les nucléoles sont fondamentalement

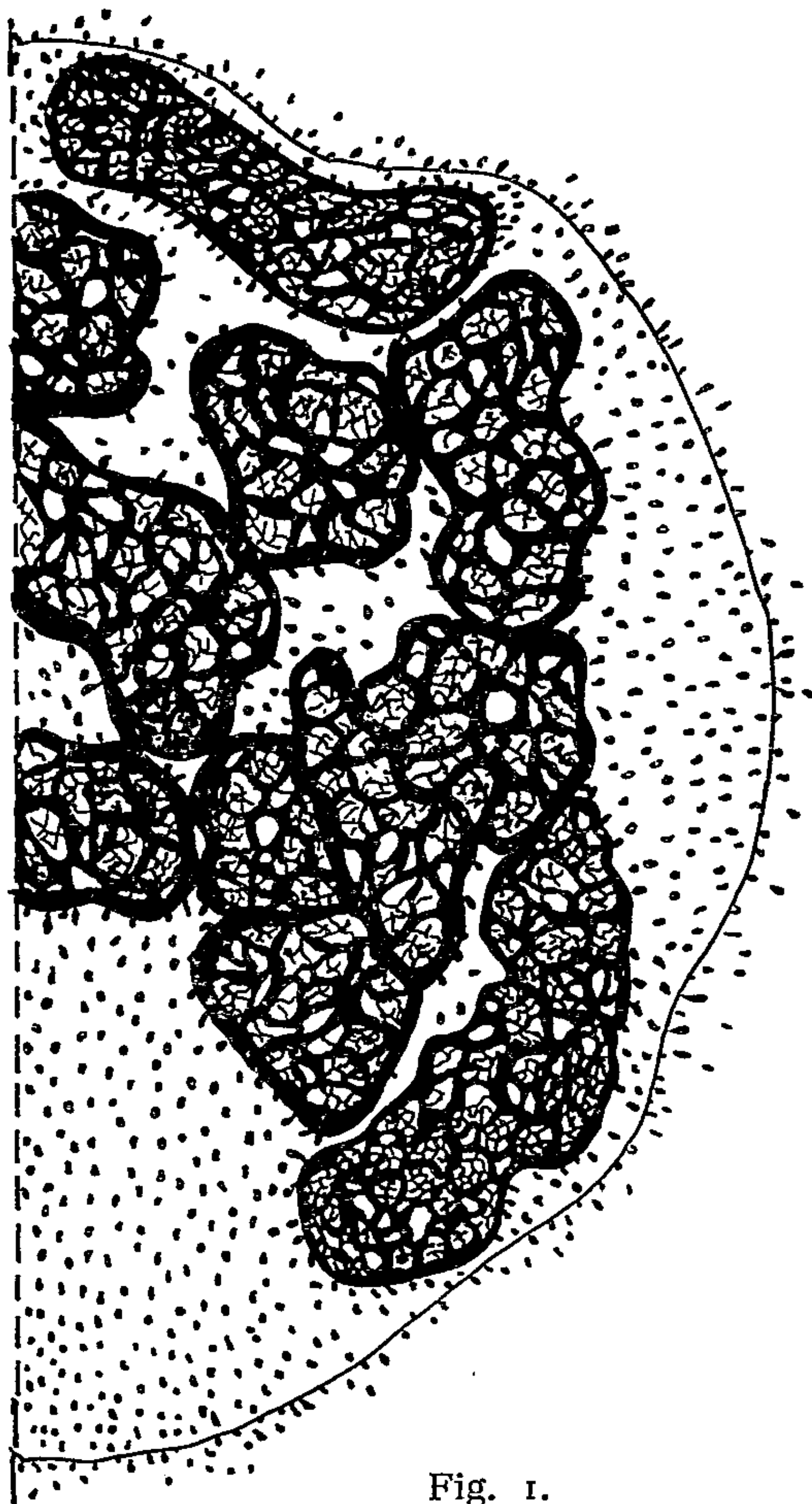


Fig. 1.

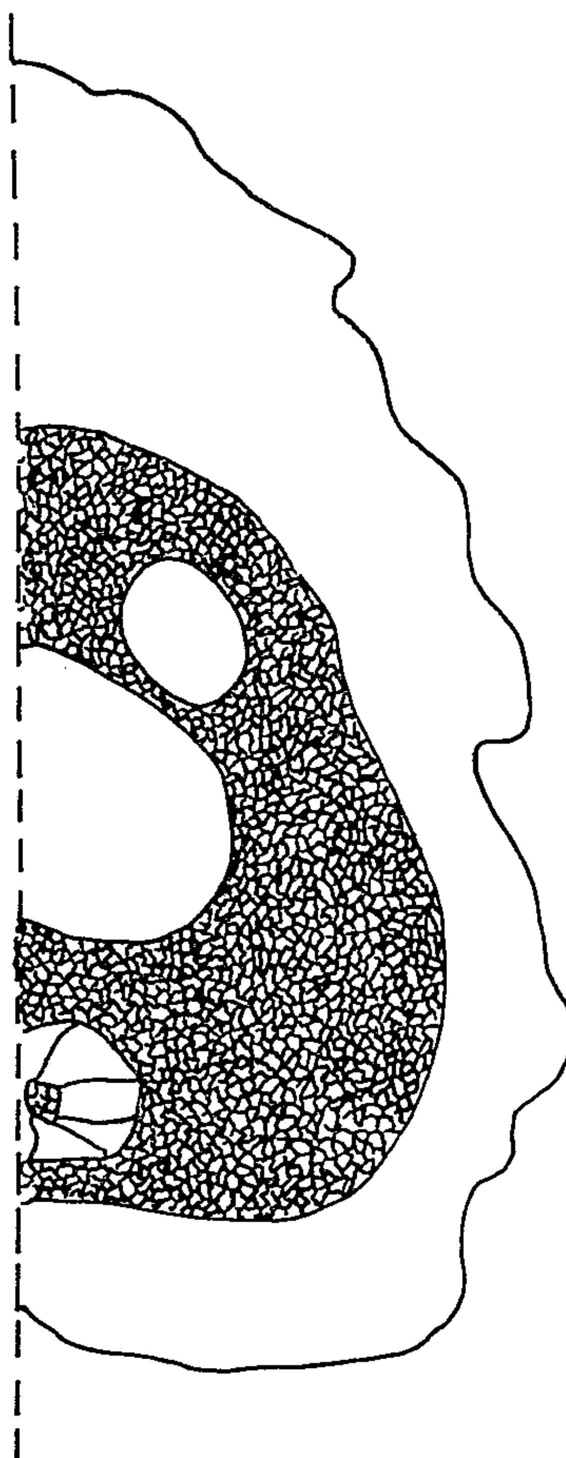


Fig. 2.

Fig. 1. — Noyau de *Batophora Oerstedii* cultivé dans des conditions normales; les nucléoles volumineux sont constitués de travées épaisses (en noir) très basophiles et forment de nombreuses gouttelettes de sécrétion; ces gouttelettes traversent le nucléoplasme et sortent par des pores de la membrane nucléaire.

Fig. 2. — Noyau de *Batophora Oerstedii* après un séjour de cinq semaines à l'obscurité; les nucléoles se sont réunis en une seule masse très vacuolisée, faite de filaments fins peu chromophiles, il n'y a plus aucune sécrétion. Le noyau est devenu plus petit.

composés d'un peloton nucléolaire filamenteux et d'une partie homogène dénommés respectivement par eux *nucleolonema* et *pars amorfa*. La microscopie électronique [W. Bernhard ([5])] semble confirmer une telle structure et révèle en outre que le *nucleolonema* est peut-être constitué d'un assemblage de fibrilles et de grains, tandis que la *pars amorfa* est purement granulaire. Dans le cas du *Batophora*, les travées filamenteuses associées en filets

serpentiformes correspondent vraisemblablement à un *nucleolonema* géant, la *pars amorfa* étant représentée par les gouttelettes sécrétées dans le nucléoplasme : la *pars amorfa* apparaît comme un produit du métabolisme du *nucleolonema*. En fait, l'état des nucléoles, après un long séjour des Algues à l'obscurité, laisse penser que le *nucleolonema* qui constitue la partie fondamentale des nucléoles est purement fibrillaire; les fibrilles s'épaississent en travées lorsqu'elles fonctionnent, parce qu'elles sont mêlées à leurs produits de sécrétion. Les images rencontrées dans les études au microscope électronique peuvent étayer une telle éventualité; autour d'un *nucleolonema* composé de fibres et de granules se trouve la *pars amorfa* faite de grains identiques à ceux de ce *nucleolonema*, grains qu'on retrouve dans le nucléoplasme et éventuellement dans l'ergastoplasme. D'après Cl. Estable et J. R. Sotelo (4) dans les noyaux en mitoses observés en Microscopie optique, les nucléoles persistent d'ailleurs sous la forme de fins filaments.

Des études physiologiques récentes [J. H. Taylor et P. S. Woods (6)] tendent à montrer que les nucléoles contiennent deux sortes d'acide ribonucléique, l'un stable, le second à renouvellement rapide et qui émigrerait dans le cytoplasme sous l'aspect de grosses particules, pour être à l'origine de l'acide ribonucléique cytoplasmique. Le premier pourrait constituer la plus grande part du *nucleolonema* fibrillaire, le second, de la *pars amorfa* granulaire.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) H. Stich, *Experientia*, 12, n° 1, 1956, p. 7.
(2) J. Brachet, *Biochemical cytology*, Academy Press, New-York, 1957.
(3) C. Estable et J. R. Sotelo, *Inst. Investigaciones Sc. Biol.*, 1, 1951, p. 105.
(4) C. Estable et J. R. Sotelo, *Fine structure of Cells*, 8th Congress Cell. Biolog. Leiden, Union Int. Sc. Biol., série B, n° 21, 1954, p. 170.
(5) W. Bernhard, *Exp. Cell Research.*, Supp. 6, 1959, p. 17.
(6) J. H. Taylor et P. S. Woods, *Subcellular particles*. The fifth Annual Symposium, Publication of the Society of General Physiologists, 1959, p. 172-185.
(7) S. Puiseux-Dao, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1139.
(8) S. Puiseux-Dao, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2286.

*(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.)*

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Deux types physiologiques de stolons chez le* Stachys silvatica *L.* Note (*) de Mme **Évelyne Pfirsch**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Deux sortes de stolons, aériens et souterrains, sont comparés physiologiquement. Atteints tous deux par le redressement automnal, ils s'opposent par leur comportement estival. Séparés de la plante mère, le souterrain se redresse immédiatement; l'aérien, maintenu en jour long, poursuit sa croissance de stolon; placé en jour court, il se redresse; mais, s'il est défolié, il prolonge la croissance horizontale.

Les pieds de *Stachys silvatica* forment à partir de juin deux sortes de stolons : stolons souterrains issus de bourgeons situés dans le sol, stolons aériens. On distingue deux variantes de ces stolons aériens : les uns, très répandus, se forment à partir des bourgeons basilaires de la tige et cheminent à ras de terre; les autres, moins fréquents, se forment à partir de bourgeons supérieurs de la tige, parfois même immédiatement sous les rameaux florifères. Deux aspects fondamentaux nous permettent d'affirmer leur caractère de stolon et de les différencier des rameaux végétatifs : leur direction de croissance toujours horizontale, l'aspect spécial du bourgeon terminal qui est recouvert par la dernière et même en partie par l'avant-dernière paire de feuilles. Ces tiges ont aussi le caractère stolon de par leur biologie : en effet, leur redressement se décide vers le début de l'hiver par changement d'aspect du bourgeon terminal; les dernières feuilles formées s'étalent en une sorte de rosette. C'est au printemps que cette rosette s'enracine et donne une nouvelle tige dressée. L'étude de ce redressement hivernal est en cours.

Comparaison morphologique des stolons. — *Souterrains :* Charnus, blancs à entre-nœuds longs, radicants aux nœuds; les feuilles deviennent des écailles blanches par réduction extrême du limbe.

*Stolons au ras du sol :* Non charnus, très souvent colorés en rouge, à entre-nœuds plus courts et plus rarement radicants aux nœuds; les feuilles sont vertes, pétiolées, épinastiques.

Ces aspects morphologiques ont été vus partiellement par Briquet [1] et Maige [2], mais sans aucune notion de la différence physiologique qui va être exposée.

Comparaison physiologique des stolons. — Nous étudierons le comportement des stolons en liaison avec la plante mère et après bouturage. Il a paru intéressant de vérifier ce comportement en donnant aux plantes deux photopériodes différentes : jour long d'été et jour d'été ramené à 8 h par obscurcissement des plantes.

1° *Croissance des stolons rattachés à la plante mère.* — Le comportement des deux types de stolons est le même sous les deux photopériodes étudiées : croissance horizontale continue. Les longueurs atteintes varient : elles

sont beaucoup plus importantes pour les stolons aériens et en jour long (au-delà de 1 m).

2° *Croissance des stolons après bouturage.* — Les stolons sont séparés de la plante mère, l'action corrélative exercée par celle-ci est donc rompue. Nous considérons ici les stolons ne dépassant pas 15 cm, le comportement spécial des stolons aériens très longs devant encore être précisé.

*Stolons souterrains.* — Redressement de tous les stolons bouturés (près de 800) sans exception, dans toutes les conditions, mis à part environ 15 % qui ne reprennent pas (dessiccation par faute d'enracinement). Nous voyons donc que le stolon souterrain est sous l'influence corrélative de la plante mère; libéré de l'induction de croissance horizontale exercée par celle-ci, il se redresse immédiatement en toutes conditions.

*Stolons aériens : a.* Croissance horizontale de tous les stolons bouturés en jour long (plus de 600). Cette croissance est continue : en effet, la culture de ces stolons en conditions climatisées (6 000 lx, thermopériode, 14 à 18°; humidité, 80 %) et en jour long (16 h) a permis d'obtenir des croissances prolongées. Depuis l'automne 1957 des boutures clonales [déjà décrites précédemment ([3])] n'ont montré aucun redressement. La puissance acquise est forte : en effet, les clones cités ci-dessus sont actuellement à la 9$^e$ génération et ont atteint des longueurs moyennes de 4,50 m.

*b.* Redressement de tous les stolons bouturés en jour court (230, mis à part 20 % de perte par dessiccation).

Nous voyons donc que le stolon aérien, libéré de l'induction corrélative, se redresse en jour court et maintient la croissance horizontale en jour long. Il faut donc qu'un tel stolon soit capable de percevoir les rythmes journaliers. Pour supprimer cette perception nous avons pensé à étudier le comportement des stolons défoliés. Les expériences précédentes ont montré que l'ablation des feuilles âgées est sans influence sur la direction de croissance des boutures. D'autres séries d'expériences ont montré que c'est au moment du passage de la feuille mi-développée (surface environ 0,5 $cm^2$) à la feuille tout juste adulte (surface environ 5 $cm^2$) qu'elle joue son rôle dans la perception de la photopériode.

| | | Stolons foliés. | Stolons défoliés. |
|---|---|---|---|
| Jour long. | Été | 38 horizontaux | 89 horizontaux |
| | | | 1 redressé |
| | | 9 desséchés | 10 desséchés |
| | Climatisé | 31 horizontaux | 31 horizontaux |
| | | | 1 redressé |
| | | 1 desséché | 7 desséchés |
| Jour court. | Été | 60 redressés | 61 horizontaux |
| | | 8 horizontaux | |
| | | 18 desséchés | 7 desséchés |
| | Climatisé | 74 redressés | 33 horizontaux |
| | | | 4 redressés |
| | | 8 desséchés | 16 desséchés |

La croissance horizontale après bouturage, phénomène caractéristique des stolons aériens et les opposant aux stolons souterrains, présente donc les caractères suivants : elle est interrompue par le jour court, à condition que celui-ci soit perçu (présence de feuilles). En jour long le comportement est le même avec ou sans feuilles. Si l'on envisage la croissance horizontale du stolon aérien bouturé comme étant, soit une propriété autonome de cet organe, soit un effet de l'action immédiate du jour long, on doit dans le cas présent exclure la deuxième proposition.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) J. Briquet, *Les Labiées des Alpes-Maritimes*, 1891.

(2) A. Maige, *Ann. Sc. Nat.*, 8e série, 8, 1900, p. 269.

(3) E. Pfirsch, *Bull. Soc. Fr. Physiol. Végét.*, no 3, 1959 (sous presse).

(*Laboratoire de l'Institut Botanique de Strasbourg.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude, par chromatographie en phase gazeuse, des acides gras de l' « huile » cuticulaire des pommes Calville blanc.* Note de M. **Paul Mazliak**, présentée par M. Raoul Combes.

Dans la fraction huileuse de l'enduit lipidique naturel des pommes Calville blanc, les acides gras ci-après ont été séparés et identifiés : acides caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, arachidique, béhénique, tétracosanoïque, oléique, linoléique. Les chaînes à 16 et surtout 18 atomes de carbone sont de beaucoup les plus abondantes.

Des pommes Calville blanc, ont été mises à mûrir à + 15° C. L' « épiderme » d'une quinzaine de fruits a été séparé et les fractions lipidiques recueillies selon la méthode décrite dans une Note précédente ([1]).

Les acides gras provenant de la saponification de la fraction huileuse sont méthylés en présence d'acide *p*-toluène-sulfonique employé comme

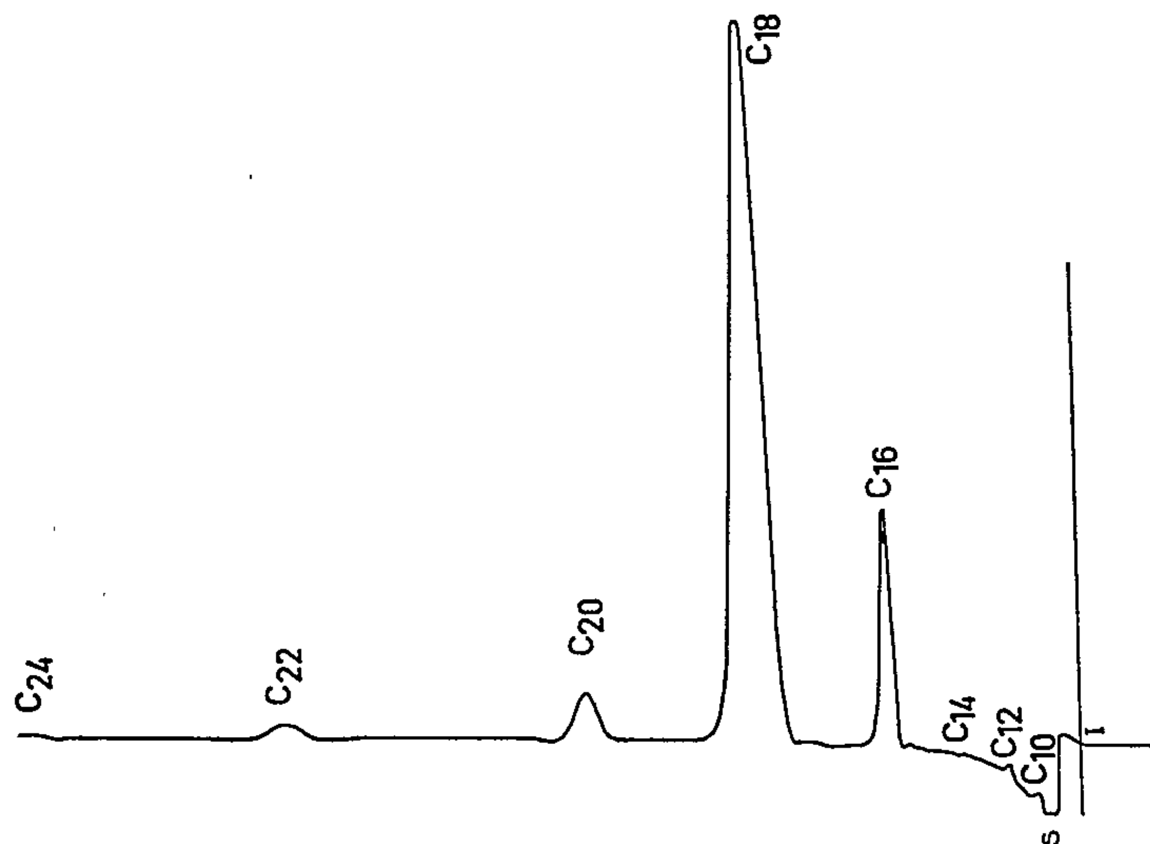



Fig. 1. — Chromatogramme obtenu à 275° C. Phase stationnaire : Silicone 710. Gaz porteur : azote. Débit : 1 l/h. Pression d'entrée dans la colonne : 220 g/cm². Pression de sortie : pression atmosphérique. S, solvant; I, injection.

catalyseur. Les esters méthyliques sont dissous dans l'éther sulfurique.

La séparation des différentes longueurs de chaîne est effectuée sur une colonne de 2 m de long, contenant de la graisse silicone 710 comme phase stationnaire.

Le gaz porteur employé est l'azote. Nous avons réalisé des séparations à 250, 275 et 300° C avec des débits de gaz de 1 ou 2 l/h. Pour chaque expérience, nous avons employé des témoins d'acide pur et nous avons vérifié que la courbe d'étalonnage $\log V_R = f(n)$ était bien une droite. $V_R$ est le volume de rétention relatif des divers acides gras, le volume de rétention de l'acide palmitique étant posé arbitrairement égal à 1; $n$ est

le nombre d'atomes de carbone dans la molécule d'acide gras. Le pourcentage de chaque acide dans le mélange peut être calculé en considérant la surface comprise sous chaque pic du chromatogramme. La figure 1 représente un chromatogramme obtenu à + 275° C avec un débit de gaz de 1 l/h.

Les longueurs de chaîne mises en évidence sont les suivantes :

| Longueurs de chaîne. | Proportion (%). | Log $V_R$ (mesuré). | Log $V_R$ du témoin pur. |
|---|---|---|---|
| C10........... | Traces | −0,61 | −0,52 |
| C12........... | » | −0,39 | −0,38 |
| C14........... | » | −0,10 | −0,16 |
| C16........... | 8,7 | 0,01 | 0 |
| C18........... | 84,9 | 0,27 (*) | 0,20 |
| C20........... | 4,0 | 0,44 | 0,42 (calculé) |
| C22........... | 2,1 | 0,65 | 0,62 |
| C24........... | Traces | 0,80 | 0,80 (calculé) |

(*) Ce volume de rétention un peu trop grand indique la présence d'acides insaturés en C18.

La séparation des acides saturés et insaturés est réalisée sur une colonne de 3 m de long, contenant comme phase stationnaire un diéthylène-glycol-succinate préparé par M. Lefort au Laboratoire de Lipochimie du C.N.R.S. Le gaz porteur employé est l'hélium. La figure 2 représente un chromatogramme obtenu à la température de 205° C et avec un débit de gaz de 2 l/h. L'étalonnage de la colonne a été fait dans les mêmes conditions.

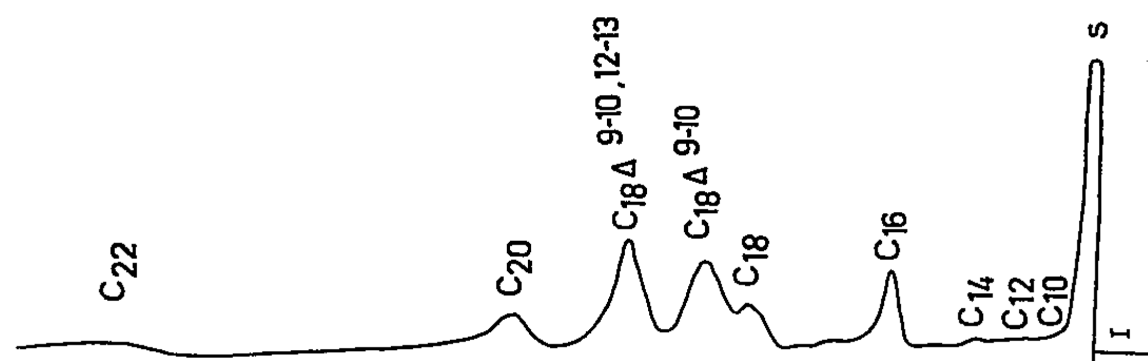



Fig. 2. — Chromatogramme obtenu à 205° C. Phase stationnaire : diéthylène-glycol-succinate. Gas porteur : hélium. Débit : 2 l/h. S, solvant; I, injection.

Tous les pics de la première expérience se révèlent ici correspondre à des pics simples d'acides saturés, à l'exception du pic C 18 qui est scindé en trois pics correspondant aux trois acides *stéarique*, *oléique* et *linoléique* formant respectivement 13,9, 40,6 et 45,4 % de la quantité totale d'acides en C 18.

*Conclusion.* — Les acides suivants sont mis en évidence dans « l'huile » cuticulaire des pommes Calville blanc, et dans les proportions ci-après : *acide caprique en* C 10 (moins de 1 %), *acide laurique* en C 12 (moins de 1 %), *acide myristique* en C 14 (moins de 1 %), *acide palmitique* en C 16 (8,7 %), *acide stéarique* en C 18 (11,8 %), *acide oléique*, monoéthylénique en C 18 (34,5 %), *acide linoléique*, diéthylénique en C 18 (38,5 %), acide *arachidique* en C 20 (4,0 %), *acide béhénique* en C 22 (2,1 %) et acide *tétracosanoïque* en C 24 (moins de 1 %).

On peut remarquer que ces résultats confirment les premières indications que nous avions obtenues avec la chromatographie sur papier [1], notamment en ce qui concerne les acides insaturés. Par ailleurs on retrouve dans l'huile des pommes Calville, les mêmes acides saturés que ceux mis en évidence par Davenport [2], dans l'huile des pommes Granny Smith, par distillation fractionnée; nous avons trouvé en plus des acides énumérés par cet auteur, des traces d'acide *caprique*, *laurique* et *myristique*. Enfin les acides les plus abondants trouvés dans l'huile des pommes Calville sont les mêmes que ceux identifiés par Markley [3] et ses collaborateurs dans les lipides cuticulaires des poires.

(1) P. Mazliak, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3368.
(2) J. B. Davenport, *Aust. J. of Chemistry*, 9, n° 3, 1956, p. 416-419.
(3) K. S. Markley, S. B. Hendricks et C. E. Sando, *J. Biol. Chem.*, 111, 1935, p. 133-146.

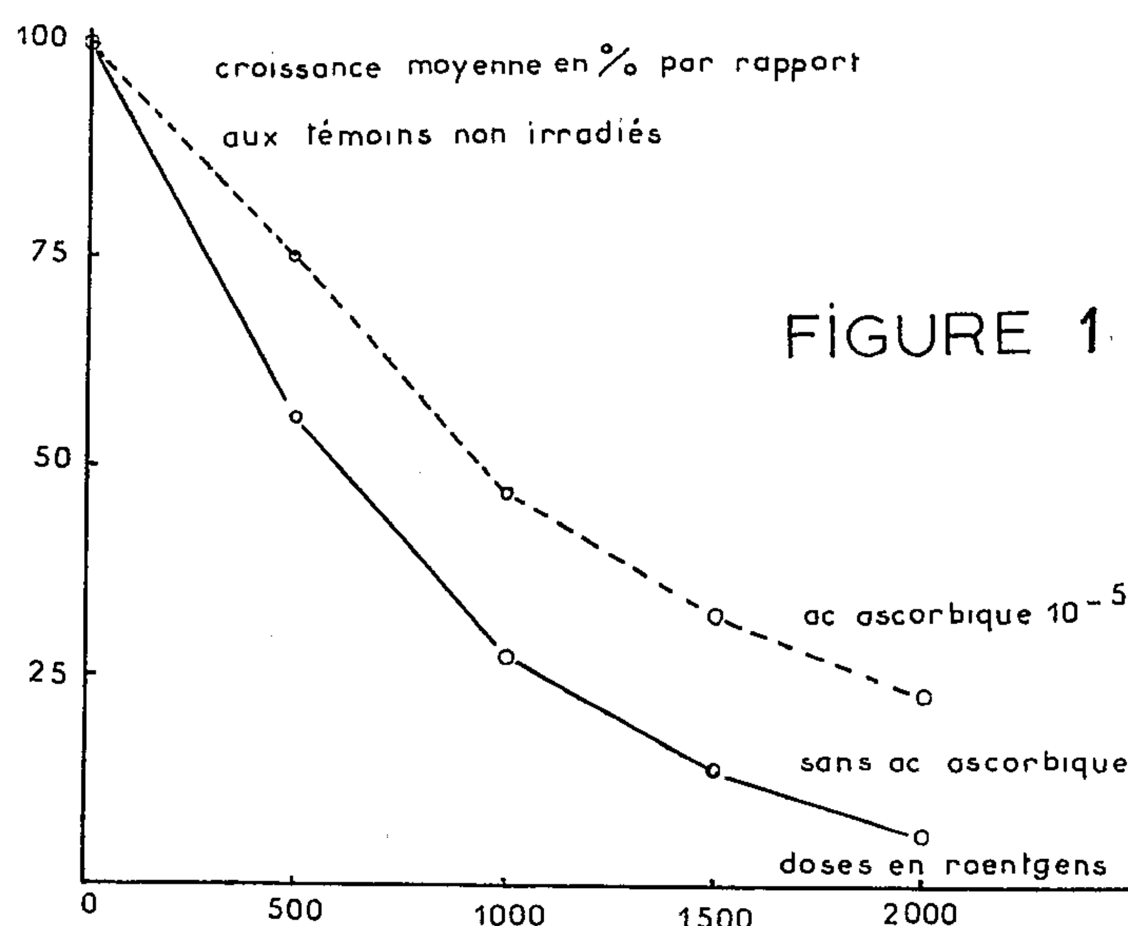
(*Laboratoire de Biologie végétale, Station du Froid, Bellevue, Centre national de la recherche scientifique.*)

RADIOBIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action protectrice de l'acide ascorbique à l'égard de l'irradiation des tissus de Crown-Gall de Scorsonère par les rayons X.* Note (*) de M. **Robert Jonard**, présentée par M. Roger Gautheret.

Des colonies de tissus de Crown-Gall de Scorsonère cultivées pendant trois passages successifs sur un milieu additionné d'acide ascorbique à la concentration de $10^{-5}$ et soumises ensuite à l'action des rayons X, présentent une inhibition de leur croissance moins importante que des colonies n'ayant pas été cultivées en présence de cette substance. Il s'agit d'une radioprotection.

Dans leur traité de radiobiologie, Bacq et Alexander [1] citant des recherches de Cooke [2] ont suggéré l'existence d'une relation entre la richesse en acide ascorbique de certaines plantes et leur radiorésistance.

La suggestion de Bacq et Alexander, faisant état de coïncidences, avait




Action des rayons X sur la prolifération de tissus de Crown-Gall de Scorsonère, cultivés sur des milieux contenant ou non de l'acide ascorbique.

en fait le caractère d'une hypothèse plausible qu'il nous a paru intéressant de vérifier en réalisant des expériences précises sur des tissus cultivés *in vitro*.

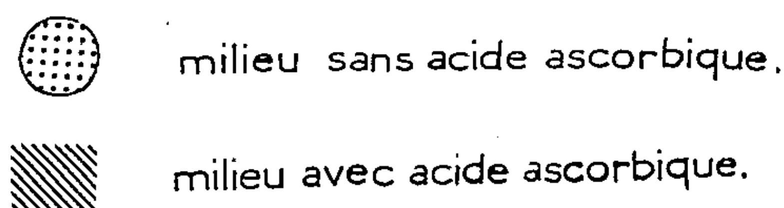
Nous avons choisi à cet effet un matériel particulièrement sensible aux rayons X : le tissu de Crown-Gall de Scorsonère. Des explantats issus d'une souche ont été répartis uniformément, d'une part, sur un milieu glucosé (5 %) et gélosé et, d'autre part, sur le même milieu additionné d'acide ascorbique ($10^{-5}$). Nous avons évalué la croissance de ces fragments pendant trois passages successifs sur les mêmes milieux, c'est-

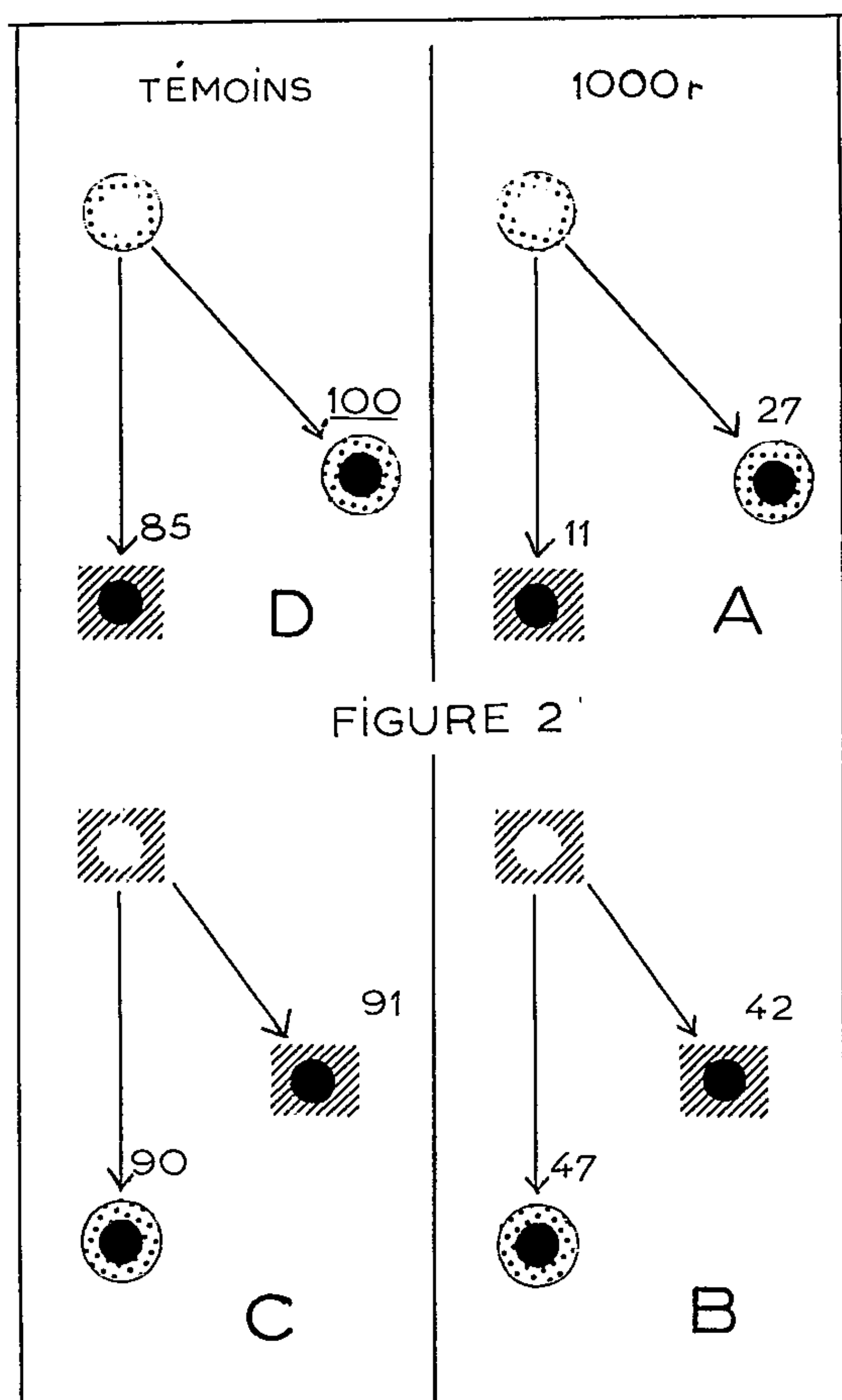
à-dire avec ou sans acide ascorbique. On a pu constater ainsi que l'apport d'acide ascorbique à la dose de $10^{-5}$ ne modifiait pas de façon sensible la prolifération des tissus.

L'acide ascorbique total a été dosé dans les tissus :

Les colonies cultivées depuis longtemps sur un milieu dépourvu d'acide ascorbique en renfermaient 35 μg par gramme de matière fraîche.

Celles entretenues pendant trois passages successifs sur un milieu addi-




Mise en évidence des propriétés radioprotectrices de l'acide ascorbique. Des colonies ayant été cultivées pendant trois passages (pastilles blanches) sur des milieux dépourvus d'acide ascorbique (ronds pointillés) ou contenant $10^{-5}$ de cette substance (carrés hachurés) furent soumis ou non à une irradiation par les rayons X (1000 r) puis transférées sur un milieu contenant ou non de l'acide ascorbique (pastilles noires).
Les nombres qui figurent sur le schéma indiquent le pourcentage d'accroissement de poids frais des colonies par rapport aux témoins n'ayant subi ni irradiation ni action de l'acide ascorbique.

tionné d'acide ascorbique à la dose de $10^{-6}$ en renfermaient 98 μg par gramme de matière fraîche.

Au cours du quatrième passage, des colonies âgées de 20 jours, furent soumises à diverses doses de rayons X et, aussitôt après l'irradiation, elles furent pesées puis transférées sur un milieu neuf de composition identique à celle du milieu initial (milieu glucosé à 5 % et gélosé, additionné ou non de $10^{-5}$ d'acide ascorbique). Leur accroissement fut évalué 40 jours plus tard. L'examen de la figure 1 qui résume les résultats obtenus permet de constater que l'inhibition de croissance provoquée par l'irradiation, était moins importante lorsqu'il s'agissait de tissus cultivés sur un milieu contenant de l'acide ascorbique que dans le cas des témoins.

Cette expérience ne prouvait toutefois pas que l'acide ascorbique avait vraiment joué un rôle radioprotecteur. Pour démontrer ce rôle, il fallait encore constater que cette substance n'agissait que si elle était présente *au moment de l'irradiation.* Nous avons alors entrepris l'essai suivant : Des colonies cultivées sur un milieu contenant $10^{-5}$ d'acide ascorbique, furent irradiées à la dose de 1 000 r (dose réduisant d'environ 70 % le taux de croissance de tissus cultivés sans acide ascorbique : *fig.* 2-A) puis transférées immédiatement sur un milieu neuf sans acide ascorbique (*fig.* 2-B).

D'autres colonies cultivées sur un milieu sans acide ascorbique furent irradiées de la même manière et transférées sur un milieu contenant $10^{-5}$ d'acide ascorbique (*fig.* 2-A).

Nous avons enfin préparé des colonies témoins qui nous permettaient de suivre, en présence (*fig.* 2-B) ou en absence continuelle d'acide ascorbique (*fig.* 2-A), l'action d'une irradiation. D'autres témoins non irradiés nous ont renseigné sur les effets du transfert d'une colonie d'un milieu ordinaire sur un milieu contenant de l'acide ascorbique (*fig.* 2-D) ou, *vice versa* (*fig.* 2-C). Les résultats de ces divers transferts conduisent aux conclusions suivantes : L'acide ascorbique à la dose employée, provoque une très légère inhibition de la prolifération des tissus n'ayant pas été irradiés (*fig.* 2-C et D).

Il n'est pas capable de restaurer l'activité des explantats si on leur en fournit seulement après qu'ils ont subi l'irradiation (*fig.* 2-A).

Par contre, si l'acide ascorbique est présent au moment de l'irradiation l'action inhibitrice des rayons X est partiellement évitée, que les colonies soient ultérieurement cultivées en présence ou en absence d'acide ascorbique (*fig.* 2-B).

L'acide ascorbique n'est donc efficace qu'au moment même de l'irradiation. Il s'agit par conséquent d'un phénomène de radioprotection.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) Z. M. Bacq et P. Alexander, *Principes de radiobiologie*, Masson, Paris, 1955, 478 pages.

(2) A. R. Cooke, *Science*, 117, 1953, p. 588-589.

ZOOLOGIE. — *Nouvelles observations sur la mue de* Bopyrus fougerouxi, *Isopode parasite de* Leander serratus (*Pennant*). Note (*) de Mlle **Catherine Tchernigovtzeff**, présentée par M. Louis Fage.

Description de l'exuviation du Bopyre et observation de son ancrage pendant la mue de l'hôte.

Caroli, en 1929 [1], avait noté que parasite et hôte croissent par mues successives effectuées simultanément, et que chez le Bopyre, comme chez son hôte, les mues persistent après la maturité sexuelle. Caroli expliquait le synchronisme des mues par la position du Bopyre sur son hôte, position qui mettrait le parasite dans l'impossibilité absolue de se mouvoir et l'obligerait de ce fait à profiter de la mue de l'hôte pour muer lui-même.

J'ai eu l'occasion d'observer à maintes reprises le comportement du Bopyre immédiatement après la mue de l'hôte et de noter que si les mues de l'hôte et du parasite sont liées dans le temps et très rapprochées, elles ne sont pas simultanées. En effet, le Bopyre mue après son hôte, dans un délai assez bref cependant puisqu'il s'agit de 2 ou 3 h environ.

Quelques instants après la mue de l'hôte, et avant que ne commence l'exuviation du Bopyre, on peut déjà voir celui-ci effectuer de grands mouvements avec l'ensemble de son corps : il soulève son abdomen et le plaque contre le branchiostégite, en soulevant en même temps son extrémité céphalique (*fig.* 1) (ces mouvements, accomplis à un moment où les téguments de l'hôte sont tout à fait mous, ont peut-être un rôle dans la formation de la bosse qui contient le Bopyre).

L'exuviation du Bopyre se fait en plusieurs temps, par fragments qui sont expulsés de la cavité branchiale avec le courant d'eau respiratoire de l'hôte. Les différentes parties de l'exuvie sont la plupart du temps parfaitement reconnaissables et se présentent dans un ordre constant. La partie postérieure de l'animal mue toujours avant la partie antérieure (suivant la règle générale des Isopodes), la rupture de l'exuvie se faisant entre les 5e et 6e segments thoraciques. Parties postérieure et antérieure de l'exuvie se divisent encore en portions dorsale et ventrale, les portions dorsales s'éparpillant le plus souvent en menus morceaux. L'expulsion des fragments de l'exuvie du Bopyre débute environ 1 h après la mue de l'hôte et se répartit sur 1 à 2 h.

Le comportement du Bopyre pendant l'exuviation de l'hôte fut d'abord déduit des observations suivantes :

1° juste avant et aussitôt après la mue de l'hôte, le Bopyre est difficile à extraire de sa bosse, parce qu'il se tient solidement au branchiostégite à l'aide de ses griffes, ce qu'il ne fait généralement pas à d'autres moments;

2° sur l'exuvie de la Crevette, on peut voir du côté parasité :

*a*. des déchirures dans la partie correspondant à la face interne du branchiostégite (déchirures qu'on ne voit jamais du côté non parasité);

*b*. les traces laissées par les griffes du Bopyre à leur point d'insertion lors de la mue précédente (le tégument gardant en durcissant les impressions reçues alors qu'il était mou). Ceci permettait de supposer que le Bopyre s'agrippe au branchiostégite à l'approche de la mue et reste ainsi accroché pendant l'exuviation de l'hôte, l'exuvie de celui-ci, très fine sur la face interne du branchiostégite, cédant sur l'obstacle solidement ancré que constitue le Bopyre.

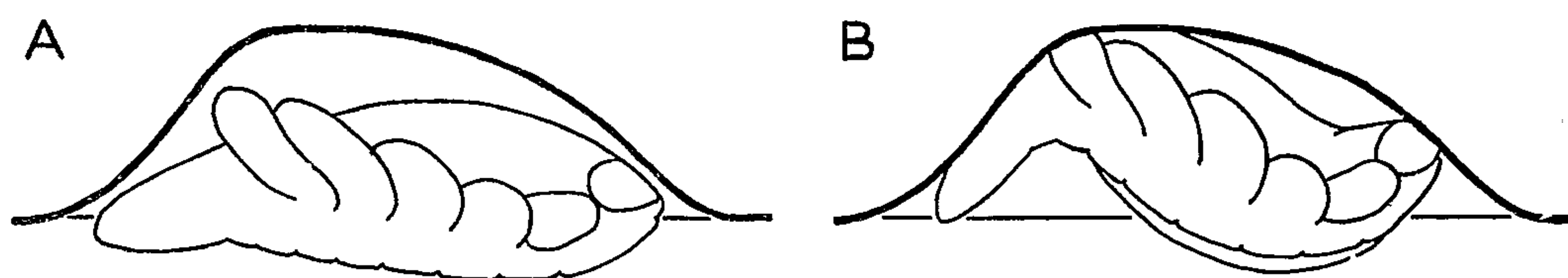



Fig. 1. — Schéma des mouvements d'un Bopyre observé sur une Crevette vue dorsalement (Le Bopyre repose sur les branchies de l'hôte; au-dessus de lui : la voûte du branchiostégite.) A, repos; B, contraction.

L'observation de l'exuviation des crevettes parasitées par le Bopyre, rendue aisée à la suite de la découverte d'un indice précédant de peu de temps l'exuviation, a confirmé cette hypothèse.

Pour des crevettes de taille moyenne, la détermination du stade $D_2''$ permet de prévoir la mue dans un délai pouvant aller de 1 à 48 h environ; cette indication est d'autant plus vague que l'exuviation elle-même est extrêmement rapide (pas plus de 60 s). Dans les 20 mn qui précèdent l'exuviation, la turgescence résultant de l'absorption d'eau distend et gonfle l'articulation céphalothoracique : le bord postérieur de la carapace s'écarte du bord antérieur du premier somite abdominal et l'articulation céphalothoracique forme un bourrelet dorsal transversal. L'écartement de la carapace et du premier somite abdominal a été décrit par P. Drach (2) comme un premier phénomène de l'exuviation chez les Brachyoures.

Cet indice m'a permis de voir, dans de bonnes conditions, la mue d'un certain nombre de crevettes parasitées et de constater qu'en effet le Bopyre (bien repéré par rapport aux lignes de chromatophores du branchiostégite) ne bouge absolument pas pendant l'exuviation de l'hôte.

Chez les Bopyres, maintenus sur les Décapodes par la courbure des branchiostégites, le rôle des griffes des péréiopodes est surtout l'accrochage sur l'hôte pendant la phase critique qu'est la mue de celui-ci, et non un ancrage permanent.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) *Arch. zool. ital.*, 13, 1929, p. 489-492.

(2) *Ann. Inst. Océanogr.*, 19, n° 3, 1939, p. 103-392.

(*Station biologique de Roscoff et Institut Océanographique, Paris.*)

EMBRYOLOGIE. — *Nouvelles recherches sur la signification des inclusions métachromatiques* in vivo *dans l'œuf insegmenté de la Pholade*, Barnea candida (*Moll. Lamell.*). Note (*) de MM. **Jean J. Pasteels** et **Jacques Mulnard**, présentée par M. Robert Courrier.

Les conditions optimales de la coloration vitale par certains colorants chromotropes sont précisées. La centrifugation à grande vitesse de l'œuf insegmenté sépare nettement les deux catégories de granules métachromatiques *in vivo*, α et β, précédemment décrites. Des imprégnations osmiques et argentiques, ainsi que des documents électroniques sont en faveur de la nature golgienne des granules β.

Lorsqu'on soumet l'œuf récemment fécondé de la Pholade à un court traitement par un colorant chromotrope dilué, deux groupes de granules métachromatiques, α et β, se manifestent. Les premiers, colorés d'emblée, sont uniformément répartis dans le cytoplasme. Les seconds, plus gros, colorables seulement à partir des premiers, apparaissent dans les zones astériennes au cours de la maturation, puis des divisions de segmentation, et se groupent autour des noyaux pendant l'intercinèse.

L'étude de diverses espèces de Mollusques ([5]), ([7]), Vers ([3]), Échinodermes ([4]), ([5]), ([6]), ([7]) et Tuniciers ([1]), ([2]) a permis de préciser certaines propriétés de ces deux groupes d'inclusions, notamment leur richesse en mucopolysaccharides (plus acides dans les β) responsables de leur métachromasie, et leur forte activité phosphatasique acide. A la centrifugation, les granules β sont toujours sédimentés dans une couche plus centripète que les α, lesquels ne peuvent être séparés du vitellus. Divers arguments cytochimiques et certains documents électroniques ([8]) suggèrent la nature golgienne des granules β.

L'étude de l'œuf insegmenté de *Barnea* a été reprise, avec recours à diverses méthodes cytologiques et cytochimiques appliquées à l'œuf normal ou centrifugé à grande vitesse, à froid. Les principaux résultats peuvent s'énoncer comme suit :

1. *Effets de la concentration du colorant vital.* — Le traitement par le colorant se fait dans les conditions définies antérieurement (peu après la fécondation, durée : 5 mn, puis retour à l'eau de mer normale). Quand on augmente la concentration du colorant, les granules β, dès qu'ils se manifestent (dans l'aster profond de première D. M.) gonflent et tendent à s'agglutiner. Les concentrations qui ne provoquent pas semblable modification sont : 1/40 000e pour le bleu de toluidine et le bleu de crésyl, 1/100 000e pour le rouge neutre. On colore en outre de grosses inclusions métachromatiques qui, à la centrifugation, se placent au contact de la cape lipidique.

2. *Effets de la centrifugation à grande vitesse* (20 000 t/mn, 30 000 g). — Une telle centrifugation de l'œuf insegmenté conduit à la sédimentation résumée dans le schéma ci-dessous.

Elle permet de séparer les deux groupes métachromatiques. La zone mitochondriale est la plus riche en acide ribonucléique, fait observé par ailleurs chez *Paracentrotus l.* [6]. La cape centrifuge est constituée par un matériel de nature encore indéterminée.

| | | |
|---|---|---|
| ZONE LIPIDIQUE | | |
| ZONE HYALINE | granules β | ARN + ; phosphatase acide + ; mucopolysaccharides + |
| | mitochondries | ARN ++ |
| ZONE VITELLINE | granules α | phosphatase acide + ; mucopolysaccharides + |
| CAPE CENTRIFUGE | | |

Tableau schématique de la sédimentation des constituants cytoplasmiques de l'œuf insegmenté de *Barnea candida* centrifugé pendant 10 mn à 20 000 t/mn (30 000 g), indiquant la répartition des granules métachromatiques (α et β), des grosses inclusions lipidiques métachromatiques (ooo), des mitochondries et de trois réactions cytochimiques.

3. *Effets d'imprégnations « golgiennes »*. — Des imprégnations osmiques (Kolatschew) et argentiques (Da Fano, Aoyama) révèlent de fines granulations réparties dans les zones astériennes et périnucléaires de l'œuf normal, et sédimentées dans la zone hyaline de l'œuf centrifugé, là où, *in vivo*, se sédimentent les granules β. Signalons qu'une première série de documents électroniques confirment l'existence, dans cette même zone, de petits complexes golgiens typiques (recherches de microscopie électronique en cours, faites en collaboration avec le Docteur E. de Harven).

*En conclusion*, ces nouvelles recherches apportent de nouveaux arguments à la thèse de la nature golgienne des granules β. En revanche, elles ne fournissent aucune précision concernant la nature des granules α qui pourraient s'identifier à certains constituants du vitellus.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) A. Dalcq, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 82, 1957, p. 296.
(2) A. Dalcq, *Arch. Biol.*, 71, 1960 (sous presse).
(3) J. Mulnard, *Arch. Biol.*, 69, 1958, p. 645.
(4) J. Mulnard, W. Auclair et D. Marsland, *J. Emb. exp. Morph.* 7, 1959, p. 223.
(5) J. J. Pasteels, *Bull. Cl. Sc. Ac. Roy. Belg.*, 41, 1955, p. 761.
(6) J. J. Pasteels, *Arch. Biol.*, 69, 1958, p. 591.
(7) J. J. Pasteels et J. Mulnard, *Arch. Biol.*, 68, 1957, p. 115.
(8) J. J. Pasteels, P. Castiaux et G. Vandermeersche, *J. bioph. biochem. Cyt.*, 4, 1958, p. 575.

(*Université de Bruxelles, Laboratoire d'Embryologie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Régulation des excédents à partir de blastodermes non incubés de l'œuf d'oiseau.* Note (*) de M. **Hubert Lutz** et M^lle **Simone Bernard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Et. Wolff (1950) [1] distingue deux types de régulation :

— *la régulation des déficiences*, dans laquelle une ébauche partielle d'un organisme ou d'un organe édifie un tout plus ou moins complet;

— *la régulation des excédents*, dans laquelle deux ébauches complètes, évoluant ensemble ou encore une ébauche normale évoluant avec un supplément de matériel tissulaire, n'édifient qu'une seule et unique individualité.

S'il est possible d'obtenir la régulation des déficiences par fissuration simple ou multiple du blastoderme d'oiseau (H. Lutz, 1949) [2], par contre, pour obtenir la régulation des excédents il faut ajouter, au matériel blastodermique déjà existant, du matériel supplémentaire du même type. Il s'agit en somme ici d'une intervention beaucoup plus délicate.

Pour arriver à ce résultat nous avons fissuré en deux parties le blastoderme non incubé de l'œuf de cane et, à l'aide d'une pipette Spemann, introduit dans l'interbande du matériel blastodermique provenant d'un autre œuf. Afin de faciliter la soudure entre les matériaux fournis par l'hôte et le donneur, on rapproche à l'aide d'une aiguille de verre les trois parties. Enfin les limites de chaque partie sont marquées à l'aide de fins granules de charbon. Cette technique fut mise au point par l'un de nous en collaboration avec M^me Y. Lutz-Ostertag.

Théoriquement on peut s'attendre, dans une telle expérience, à trois types de résultats :

1° formation de trois embryons, chaque bande blastodermique donnant naissance à un embryon complet;

2° formation de deux embryons ou d'un seul embryon, résultant du développement de deux bandes ou d'une seule bande blastodermique;

3° formation d'un embryon unique formé à partir des trois bandes.

Nos prévisions ont été, en tous points, confirmées par les résultats enregistrés. En effet :

— dans quatre cas, il y a formation de trois embryons;

— dans douze cas, le morceau médian ne s'est pas développé, alors que les moitiés latérales ont donné chacune un embryon;

— dans quatre cas, le morceau médian s'est soudé à l'une des moitiés latérales pour donner naissance à un embryon normalement constitué, alors que l'autre moitié à elle aussi formé un embryon;

— dans dix cas, un seul embryon s'est développé, mais seulement à partir de l'une des moitiés ou du greffon;

— enfin dans cinq cas, il y a eu soudure des trois bandes qui n'ont formé qu'un seul et unique embryon.

L'interprétation de ces résultats nous a été facilitée par les marques de charbon. Ainsi lorsque les deux marques de charbon se trouvent dans une seule aire embryonnaire, nous avons la certitude que cet embryon résulte de l'accolement des moitiés de l'hôte et du greffon. Par contre, lorsque l'une de ces marques se trouve placée en dehors de l'aire extraembryonnaire, l'embryon ne s'est formé qu'aux dépens d'une des moitiés de l'hôte et du greffon.

Les expériences que nous rapportons ici nous fournissent en définitive trois types de régulation :

— *la régulation des déficiences*, réalisée ici à partir des matériaux provenant de l'hôte et du greffon; nous avons donc des jumeaux vrais ainsi que des faux jumeaux;

— un deuxième type de régulation de déficience, obtenu à partir d'une moitié du blastoderme de l'hôte, accolée à un greffon blastodermique, ce qui entraîne la formation d'un embryon composite, ainsi que d'un embryon issu de l'autre moitié du blastoderme hôte;

— enfin *la régulation des excédents*; le matériel blastodermique de l'hôte s'est soudé à celui du greffon pour ne donner naissance qu'à un seul embryon généralement plus grand qu'un embryon normal.

Nous faisons abstraction dans cette Note des modifications de l'orientation de l'axe embryonnaire que peuvent entraîner de telles expériences.

*Conclusion.* — La fissuration du blastoderme de l'œuf non incubé de cane et l'introduction dans l'interbande de matériel blastodermique d'un donneur, permet dans certains cas l'obtention d'un embryon unique, résultant de la soudure de l'ensemble du matériel de l'hôte avec celui du donneur. La régulation des excédents est donc réalisable par association de blastodermes non incubés de l'œuf d'oiseau.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

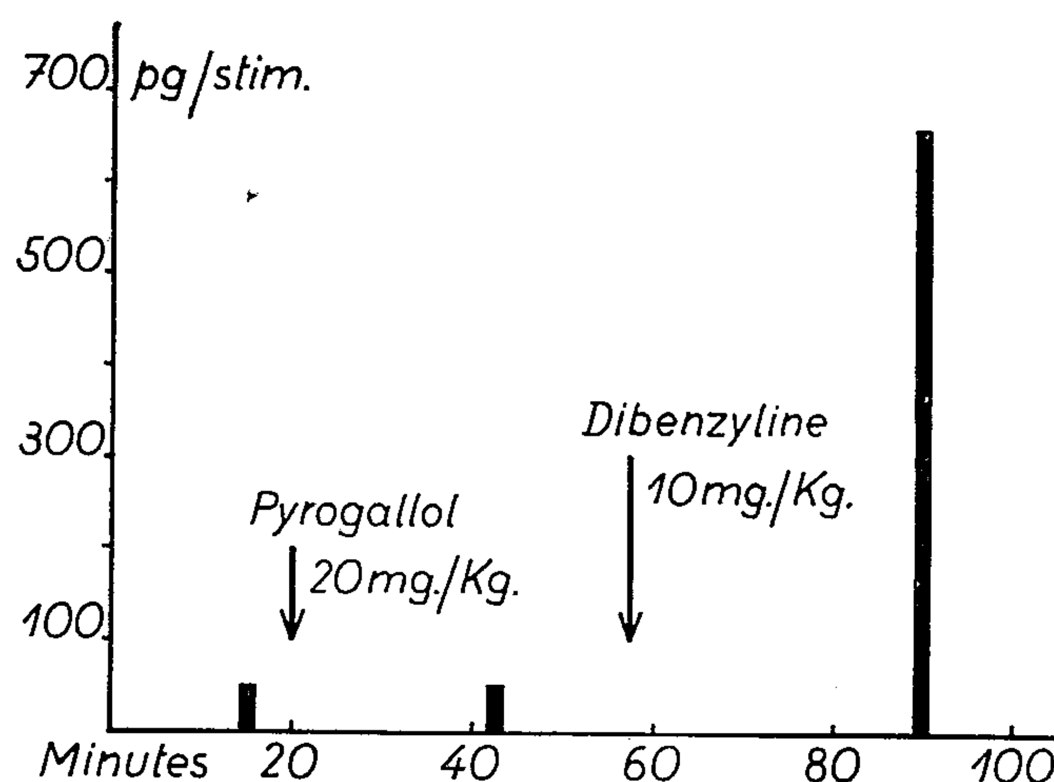
(1) ET. WOLFF, *Année Biologique*, 26, 1950, p. 229-240.

(2) H. LUTZ, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 38, 1949, p. 79-144.

(*Laboratoire de Zoologie, Service d'Embryologie. Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

PHYSIOLOGIE. — *Action du pyrogallol sur la quantité de noradrénaline libérée par la stimulation des nerfs spléniques.* Note (*) de MM. **Zénon Marcel Bacq**, **George Lindor Brown** et **Charles Brian Ferry**, présentée par M. Robert Courrier.

Le catéchol, le pyrogallol et les substances phénoliques possédant au moins deux fonctions —OH en position ortho, sensibilisent les muscles lisses à l'adrénaline et à l'excitation des nerfs adrénergiques ([1]) vraisemblablement par inhibition de la *o*-méthyltransférase ([2]), le premier et




En ordonnées, quantités (en $1.10^{-12}$ g) de noradrénaline libérée par influx dans le sang veineux splénique au cours de l'excitation des nerfs spléniques. Stimuli supramaximaux à la fréquence de 10 par seconde et au nombre de 200. Le temps est indiqué en minutes après le début de l'expérience proprement dite. Trois séries de stimulations en 90 mn : 1° contrôle; 2° après pyrogallol; 3° après dibenzyline.

principal système enzymatique qui attaque l'adrénaline et la noradrénaline ([3]). Brown et Gillespie ([4]) ont mis au point une technique qui permet de mesurer avec précision la quantité de noradrénaline libérée dans la circulation par l'excitation des nerfs spléniques chez le Chat. Exprimée par influx, cette quantité varie selon la fréquence de la stimulation. Pour un même nombre d'influx (200), la quantité libérée par influx est en moyenne de $0,17 \text{ g} \times 10^{-9}$ si la fréquence des stimulus est de 10 par seconde; elle monte à $1.10^{-9}$ g pour une fréquence de 30 par seconde.

En utilisant la technique de ces auteurs, nous avons observé que, chez le Chat, le pyrogallol en injection dans l'artère splénique (1 ou 10 mg) ou dans la veine jugulaire (20 mg/kg) n'augmente pas la quantité de noradrénaline dans le sang splénique pendant et après une volée de 200 stimulus à la fréquence de 10 ou de 30 par seconde. Nous avons, dans chaque

cas, vérifié en fin d'expérience l'augmentation spectaculaire de la libération de noradrénaline après injection intraveineuse de 10 mg/kg de dibenzyline (N-phénoxyisopropyl-N-benzyl-β-chloréthylamine) lorsque la fréquence des stimulus est de 10 par seconde (*figure*). L'absence d'effet du pyrogallol est, à première vue, incompréhensible. Ce fait montre que les réactions physiologiques et biochimiques au niveau de la jonction neuromusculaire adrénergique sont complexes, et qu'il n'est pas possible de transposer à ce niveau les notions fermement établies dans le domaine des nerfs cholinergiques.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) Z. M. Bacq, *Arch. Internat. Physiol.*, 42, 1936, p. 340.

(2) Z. M. Bacq, L. Gosselin, A. Dresse et J. Renson, *Science*, 130, 1959, p. 453.

(3) J. Axelrod et R. Tomchick, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 702.

(4) G. L. Brown et J. S. Gillespie, *J. Physiol.*, 138, 1957, p. 81.

(*Laboratoire de Pathologie générale, Université de Liège et Département de Physiologie, University College, Londres.*)

PHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence histochimique de l'activité ribonucléasique et phosphodiestérasique.* Note (*) de MM. **Daniel Zagury**, **François Pochon** et **Michel Privat de Garilhe**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons pris comme matériel d'étude des fragments de pancréas de Rat (embryon presque à terme ou Rats nouveau-nés). Les pièces ont subi une très courte fixation au formol salé (formol du commerce à 1 % dans Na Cl à 0,9 %) (30 mn à 1 h) et ont été débitées à 30 μ au microtome à congélation; les coupes sont alors mises dans les bains d'incubation pendant 8 à 10 h à 38°.

L'activité ribonucléasique a été éprouvée dans un bain contenant comme substrat de l'acide ribonucléique (ARN) [1] de levure, commercial, dialysé et liophylisé pour éliminer les oligonucléotides, à une concentration de 0,1 %. Ce bain est tamponné au véronal 0,1 M de Michaelis [2], à des pH variés et contient du nitrate de plomb à 0,1 %. Le précipité de nucléotidate de plomb formé est révélé en noir par du sulfure d'ammonium à 1 %, après lavage des coupes dans une solution aqueuse d'acide acétique à 2 %.

Trois bains d'incubation supplémentaires accompagnent chaque réaction pour contrôler sa spécificité. Un premier bain ne contient pas de substrat; un deuxième bain contient du fluorure de sodium [1] à 1 %, inhibant la ribonucléase; un dernier bain contient du glycérophosphate de sodium [3] à 1 %, révélant les phosphatases non spécifiques.

L'activité ribonucléasique est localisée électivement au niveau des îlots de Langerhans, pris en masse. En dehors d'une fine bordure apicale, les cellules exocrines ne sont pas colorées. Cette activité existe à des pH variant de 5,5 à 8,5 avec un optimum à 7,4 environ. Le bain de contrôle sans substrat et celui au fluorure de sodium ne révèlent aucune coloration; celui du glycérophosphate de sodium montre à pH 8 une activité localisée uniquement en bordure des îlots, correspondant chez le Rat aux cellules *a* et nettement différente de la coloration en masse de l'îlot. A pH 7, l'activité phosphatasique n'existe pas, contrastant avec l'activité du bain spécifique. Ce dernier contrôle montre bien que l'activité ribonucléasique décelée est différente de l'activité phosphatasique non spécifique agissant sur d'éventuels nucléotides provenant d'une dégradation spontanée de l'ARN. Un contrôle biochimique a d'ailleurs montré que dans nos conditions d'expérience l'ARN ne se dégradait pas spontanément.

La phosphodiestérase a été également révélée en utilisant les mêmes bains d'incubation, le substrat étant cette fois le calcium [bis-(*p*-nitrophényl) phosphate] [4]. Les plages d'activité phosphodiestérasique se superposent à celles de l'activité ribonucléasique. Cette activité se manifeste à des pH variant de 7 à 8.

Il est à noter que ces activités enzymatiques spécifiques sont très sensibles à l'action du formol salé et que seule, une fixation de très courte durée donne des résultats.

L'intérêt de cette méthode est de préciser la dégragation progressive de l'ARN dans les cellules. La ribonucléase coupe la molécule en oligonucléotides; la phosphodiestérase, dans son action récurrente, laisse des mononucléotides, que les phosphatases non spécifiques transforment en nucléoside libéré et acide phosphorique.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) M. R. Mc DONALD, *Methods in enzymology*, S. P. and N. O. Raplan, Academy Press, New-York, 2, 1955, p. 427.

(2) A. G. E. PEARSE, *Histochemistry*, London, J. et A. Churchill Ltd., 1954, p. 408.

(3) C. GOMORI, *J. Cell. comp. Physiol.*, 17, 1941, p. 71.

(4) M. PRIVAT DE GARILHE et M. LASKOWSKI, *Biochimica et biophysica acta*, 18, 1955, p. 370.

ENDOCRINOLOGIE. — *Le rôle de la glande surrénale fœtale dans le développement du thymus fœtal du Lapin.* Note (*) de M. **Joseph Bearn**, présentée par M. Robert Courrier.

On sait que l'hypophyse fœtale contrôle le développement du cortex de la glande surrénale fœtale : ainsi l'hypophysectomie, par décapitation, du fœtus du Lapin ([1]) ou du Rat ([2]) entraîne une réduction du cortex surrénal. L'administration de corticostimuline (ACTH) au fœtus décapité provoque un développement surrénal normal, ce qui permet de penser que la réduction de la glande surrénale après décapitation était due à l'absence de l'hypophyse fœtale ([2]), ([3]).

Jost et Jacquot démontrèrent ensuite que la surrénale fœtale joue bien un rôle dans la physiologie du fœtus en contrôlant la charge du foie en glycogène ([4]), ([5]), ([6]).

On sait, d'autre part, que chez l'animal adulte les hormones du cortex surrénal ont une action thymolytique. Or une augmentation du poids du thymus a été rapportée chez les enfants anencéphales dont les surrénales sont très réduites ([7]). On a donc décidé d'étudier les rapports entre la glande surrénale et le thymus du fœtus du Lapin en examinant la réponse du thymus à l'hypophysectomie fœtale.

*Matériel et méthodes.* — Six fœtus de lapin subirent la décapitation intra-utérine, selon la méthode de Jost ([8]), entre le 20e et le 21e jour de la gestation. Ils furent sacrifiés sept ou huit jours après. Les poids des glandes surrénales et des thymus furent déterminés et comparés à ceux de vingt-cinq fœtus témoins du même âge.

*Résultats.* — En fin d'expérience le poids corporel des fœtus décapités fut à peu près le même que celui des témoins; ceci confirme les observations de Jost ([9]), d'après lesquelles l'hypophyse fœtale n'est pas essentielle à la croissance normale. Les glandes surrénales étaient plus petites chez les fœtus décapités, comme l'a déjà signalé Jost ([1]), ([7]). Le poids du thymus était plus élevé chez tous les fœtus décapités que chez les témoins (*cf.* tableau). Cette augmentation, de l'ordre de 72 %, est statistiquement significative.

| Nature des fœtus (traitement). | Nombre des fœtus étudiés. | Poids du corps de l'embryon (g) (témoins sans tête). | Poids des surrénales (mg/100 g). | Poids du thymus (mg/100 g). |
|---|---|---|---|---|
| Décapités...... | 6 | 22,2 ± 1,9 | 12,8 ± 1,1 | 386 ± 26 |
| | | [18,1 — 28,9] (*) | [9,9 — 16,2] | [292 — 447] |
| Témoins....... | 25 | 24,2 ± 1,0 | 19,3 ± 0,9 | 224 ± 8 |
| | | [15,1 — 32,3] | [10,8 — 27,7] | [156 — 327] |
| | | ($P = 0,3$-$0,4$) | ($P < 0,01$) | ($P < 0,01$) |

(*) Les nombres entre crochets indiquent les poids extrêmes observés.

*En conclusion*, ces observations suggèrent que la glande surrénale du fœtus contrôle, non seulement la formation du glycogène du foie, mais aussi le développement du thymus. Ce problème est l'objet d'autres études en cours.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) A. Jost, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 273.
(2) L. J. Wells, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 68, 1948, p. 447.
(3) A. Jost, *Biologie Médicale*, 40, 1951, p. 205.
(4) A. Jost et R. Jacquot, *Ann. Endocrin.*, 16, 1955, p. 849.
(5) A. Jost et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2459.
(6) R. Jacquot, *J. Physiol.* (Paris), 51, 1959, p. 655 à 721.
(7) E. L. Potter, *Pathology of the fetus and the newborn*, The Year Book Publishers, Inc., Chicago, 1952.
(8) A. Jost, *Arch. Anat. micro. et Morphol. expér.*, 40, 1951, p. 247. Le Professeur Jost a bien voulu nous montrer ses techniques dans son Laboratoire et nous aider de ses conseils.
(9) A. Jost, *Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol.*, 19, 1954, p. 167.

(*Department of Anatomy, Middlesex Hospital Medical School, London,* W. 1., *Grande-Bretagne.*)

NUTRITION. — *Études de la lipémie du Lapin et des facteurs qui la conditionnent. Influence de l'alimentation.* Note (*) de MM. **Théophile Cahn** et **Jacques Houget**, présentée par M. Robert Courrier.

La transformation des glucides alimentaires en lipides qui se produit précocement chez le Lapin, déjà en partie lors de l'absorption intestinale, se traduit dans le plasma par une forte augmentation des acides gras estérifiés 7 h après le début de l'ingestion de la ration habituelle riche en glucides. L'augmentation est déjà sensible après 4 h, elle porte essentiellement sur les glycérides.

Nous avons montré antérieurement que l'alimentation entraîne chez le Lapin au bout de 5 à 7 h une conversion des glucides alimentaires en graisses ([1]) et montré aussi que cette conversion se produit pour une part dans l'intestin grêle au cours même de l'absorption digestive ([2]). Ne disposant alors que de macrométhodes analytiques exigeant de grandes quantités de sang, nous n'avons pu apprécier convenablement les variations de la lipémie, vu les trop grandes différences entre les sujets servant de témoin. Nous utilisons maintenant des microméthodes ([3]) permettant la détermination des constituants lipidiques sur 1 ml de plasma (2 à 3 ml de sang), donc de suivre chez un même animal les variations de la lipémie au cours de l'alimentation c'est la seule méthode possible puisqu'il ressort des résultats apportés récemment ([4]) que la lipémie d'un animal donné dans des conditions alimentaires identiques n'est pas constante et que tous les constituants lipidiques du plasma peuvent avoir une marge de variation importante. Les lapins utilisés, mâles et femelles, sont de race Zoo, d'un poids de 4 kg environ; ils reçoivent chaque jour à heure fixe une ration d'à peu près 500 Cal comprenant avoine, luzerne sèche et choux. Chaque animal a un rythme alimentaire propre à peu près défini; en général 8 à 9 h après avoir reçu sa ration journalière, il en a absorbé la plus grande part, sinon la totalité.

Le lendemain, juste avant de recevoir sa ration habituelle, il se trouve dans un état post-absorptif assez bien défini et c'est par rapport à sa lipémie à ce moment que nous avons étudié les variations de celle-ci au cours de l'alimentation. Les prélèvements de sang sont faits par ponction de la veine marginale de l'oreille et le sang hépariné est aussitôt centrifugé pour obtenir le plasma. 1, 4 ou 7 h après le début du repas on prélève de nouveau 2 à 3 ml de sang, en évitant de faire sur un animal plus de trois prises en 24 h, et l'on mesure en même temps la quantité de nourriture absorbée.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

On voit que 1 h après le début du repas les animaux n'ont absorbé qu'un faible pourcentage de leur ration journalière et que leur lipémie a diminué, légèrement certes mais régulièrement; cette baisse porte sur les glycérides et les phospholipides tantôt plus sur l'un que sur l'autre

de ces constituants. Peut-être faut-il voir dans cette légère baisse de la lipémie dès le début de l'alimentation le signe d'un ralentissement de la mobilisation normale des lipides à partir de leurs dépôts.

TABLEAU I.

*Variations des constituants lipidiques du plasma (en micromolécules pour* 100 g) *au cours de l'alimentation.*

| | | | | Acide gras. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N°. | Sexe. | Pourcentage absorbé de la ration. | Heures après le début du repas. | Totaux. | Glycérides. | Phospho-lipides. | Esters de cholestérol. |
| 174... | ♂ | 10 | 1 | − 35 | − 14 | −21 | 0 |
| 172... | ♀ | 12 | 1 | − 29 | − 19 | − 7 | − 3 |
| 172... | ♀ | 16 | 1 | − 23 | + 15 | −34 | − 4 |
| 174... | ♂ | 44 | 4,25 | + 47 | + 53 | − 2 | − 4 |
| 172... | ♀ | 50 | 3,40 | + 83 | + 62 | +29 | − 8 |
| 172... | ♀ | 70 | 4,40 | + 35 | + 69 | −30 | − 4 |
| 187... | ♀ | 66 | 7 | +211 | +252 | −34 | − 7 |
| 174... | ♂ | 68 | 7 | +108 | + 89 | +25 | − 6 |
| 174... | ♂ | 78 | 7 | +147 | +148 | + 2 | − 2 |
| 174... | ♂ | 78 | 7 | +166 | +147 | +26 | − 7 |
| 172... | ♀ | 86 | 7 | + 13 | + 29 | −16 | 0 |
| 172... | ♀ | 86 | 7 | +150 | +135 | +35 | −19 |
| 178... | ♂ | 89 | 7 | +253 | +216 | +44 | − 7 |
| 172... | ♀ | 91 | 7 | +150 | +169 | −12 | − 7 |
| 172... | ♀ | 95 | 7 | + 87 | + 49 | +30 | + 8 |

4 h après le début du repas, les animaux ont déjà ingéré une forte proportion de leur ration et leur lipémie s'élève déjà très nettement au-dessus des valeurs de départ, l'élévation est due aux glycérides.

7 h après le début du repas, les animaux ont souvent absorbé la plus grande partie de leur ration, et leur lipémie est en général très fortement augmentée : ici encore cela est dû presque entièrement au taux accru des glycérides, souvent doublé par rapport aux valeurs de départ. Les phospholipides ne participent que modestement à l'augmentation de la lipémie, encore est-il quelques cas où on les trouve au-dessous de leurs valeurs de l'état post-absorptif.

A toutes les périodes expérimentales (1, 4 ou 7 h) les esters de cholestérol sont en diminution.

Ainsi les variations de la lipémie du Lapin au cours de l'alimentation correspondent aux phénomènes que nous avons antérieurement décrits : pendant les sept premières heures qui suivent le début de l'alimentation, les dépenses énergétiques augmentent très nettement, le quotient respiratoire s'élève très au-dessus du quotient de combustion des aliments, et l'intestin grêle vers la 5[e] heure renferme le taux le plus élevé en acides gras de tout le nyctémère : tout ce faisceau de faits démontrait que les

glucides de la nourriture étaient transformés partiellement en lipides au cours même de l'absorption intestinale. Nous avions noté en même temps que l'élévation des acides gras de l'intestin était due principalement à des glycérides et beaucoup plus irrégulièrement à des phospholipides. Les variations de la lipémie que nous constatons ici font penser que l'accroissement du transport des glycérides provient de la néoformation intestinale de ces composés, l'irrégularité de celle des phospholipides se traduit aussi dans le plasma.

On remarquera dans le tableau où les résultats sont classés dans chaque période en suivant l'ordre croissant des quantités de nourriture alors ingérées, que les augmentations de la lipémie ne se rangent pas en ordre croissant, ce qui montre les caractéristiques individuelles de chaque animal ([5]) et même pour un animal donné (172) une intensité de réponse assez fluctuante. Pourtant chez d'autres animaux plus jeunes (3 à 3,5 kg), dont les résultats ne figurent pas dans le tableau, nous avons constaté dans la période 6-7 h une augmentation de la lipémie s'accusant avec l'importance de la prise de nourriture.

Nous avons déterminé dans toutes ces expériences le phosphore lipidique; si l'on calcule le rapport des acides gras des phospholipides au phosphore lipidique on constate tantôt sa constance, tantôt son augmentation ou sa diminution, ce qui montre une fois de plus la rapide variation de composition de l'ensemble hétérogène des phospholipides.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

([1]) TH. CAHN et J. HOUGET, *J. Physiol.* (Paris), 44, 1952, p. 115; *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 144.

([2]) TH. CAHN et J. HOUGET, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 407; *J. Physiol.* (Paris), 48, 1956, p. 427; *Acta Physiol. Pharm. Neerl.*, 6, 1957, p. 85.

([3]) J. HOUGET et G. BOUTOU, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 40, 1958, p. 1663.

([4]) TH. CAHN et J. HOUGET, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2848.

([5]) TH. CAHN et J. HOUGET, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 199.

(*Institut de Biologie physicochimique, Laboratoire de Physiologie, 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

BIOLOGIE. — *L'ablation du dard des reines et des ouvrières d'*Apis mellifica. *Applications pratiques.* Note (*) de M. **Roger Darchen**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On admet généralement que les opérations chirurgicales effectuées sur les Abeilles échouent la plupart du temps, parce que ces Insectes meurent presque tous malgré l'obturation des plaies. Il n'est donc pas étonnant que les recherches sur l'Abeille, faisant appel à la chirurgie, soient si rares. Pourtant, elles seraient d'un grand intérêt : les résultats de travaux sur des Hyménoptères voisins en témoignent (Deleurance) ([1]).

*A priori*, une mortalité post-opératoire aussi élevée paraît excessive et propre à l'Abeille. Mais, avec Sahuc, nous avons remarqué que les expérimentateurs maintenaient les sujets opérés isolés après l'opération et que les Abeilles isolées sont très fragiles. Pour cette raison, nous avons décidé de tenter de nouvelles opérations pour savoir si la vie sociale plus que la résistance individuelle de ces Insectes n'est pas la cause primordiale de tous ces échecs. Puisqu'une Abeille ne peut vivre isolée [Grassé, Chauvin ([2]), ([3])], nous réintégrerons l'opérée dans une société; si celle-ci l'élimine, nous opérerons tous les individus qui la composent.

Nous avons donc commencé par tenter des opérations portant sur les pattes, les antennes, les ailes et le dard. La présente Note ne rapporte que les résultats obtenus lors de l'amputation du dard.

On utilise généralement l'anhydride carbonique pour anesthésier les Abeilles. Cette méthode, rapide et pratique, ne suffit pas lorsque l'intervention dure longtemps; il faut répéter plusieurs fois l'anesthésie, cela au détriment des sujets.

Tableau I.

| Cagette témoin, 34 abeilles. Date. | Nombre d'abeilles mortes. | Cagette dans laquelle se trouvent 34 abeilles opérées. Date. | Nombre d'abeilles mortes. |
|---|---|---|---|
| 8 septembre 1959 | 8 | 8 septembre 1959 | 1 |
| 12 » | 1 | 19 » | 3 |
| 14 » | 2 | 23 » | 2 |
| 23 » | 3 | 25 » | 10 |
| 25 » | 6 | 29 » | 8 |
| 29 » | 1 | Total | 24 |
| Total | 21 | | |

Nous avons employé l'anesthésie par l'éther éthylique. Pour éviter les accidents, il ne faut laisser les sujets à opérer que 2 mn 30 s environ dans un bocal à long col fermé par un bouchon de coton hydrophile imbibé d'éther. Lors de l'opération, l'Abeille remue encore légèrement; *le dard*

*et son étui sortent automatiquement de l'abdomen.* Il est donc facile de sectionner moins de 1 mm de la longueur de cet appendice.

*Ablations du dard des ouvrières.* — Les sujets sont prélevés à leur sortie des ruches : ce sont donc des ouvrières âgées, des gardiennes ou des butineuses. Ils sont déposés dans des cagettes sans reine. Le tableau I donne les résultats d'une expérience type.

*Amputations du dard des reines.* — Les reines, de la race italienne, n'avaient pas pondu depuis plusieurs semaines car elles avaient servi à de nombreuses expériences sur les constructions. Elles ont bien supporté l'opération et ont survécu pendant des mois (elles vivent encore) sous diverses conditions. En cagettes, entourées de jeunes Abeilles, elles ont induit des constructions de rayons de cire; en ruchettes, elles ont été *l'objet de soins attentifs de la part des Abeilles ouvrières et ont pondu normalement dans les rayons. Donc, si le dard sert à guider les œufs, comme certains auteurs le prétendent, il appert que cette fonction n'est pas indispensable.*

Bref, les résultats des expériences précédentes nous permettent d'affirmer que la section des dards des ouvrières et des reines d'Abeilles n'entraîne aucune perturbation apparente sur la longévité et sur le comportement de ces Insectes. *Nantis de ces données, nous pouvons désormais tenter d'obtenir la cohabitation de reines à dard sectionné, c'est-à-dire de créer des sociétés polygynes d'*Apis mellifica.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) *Ins. Soc.*, 2, n° 4, 1955, p. 285-302.

(2) *Rev. Scient.*, 82, 1944, p. 461-464.

(3) *Physiol. Comp. Oecol.*, 1952, 7 pages.

BIOLOGIE. — *Cycle nucléolaire en rapport avec l'alimentation chez* Paramæcium caudatum. Note (*) de M. ÉMILE VIVIER, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des modifications cycliques des formations nucléolaires du macronucleus se manifestent quotidiennement après l'alimentation chez *Paramæcium caudatum*. Ces modifications se déroulent de façon comparable dans les diverses souches étudiées mais restent à l'intérieur de limites spécifiques pour la souche considérée.

Les formations nucléolaires dans le macronucleus de *Paramæcium caudatum* sont extrêmement variées en forme, nombre, dimensions et répartition mais néanmoins les différentes souches de chaque variété présentent à ce point de vue une homogénéité plus ou moins marquée. Celles montrant un aspect nucléolaire constant sont particulièrement intéressantes pour l'étude des variations du nucléole en rapport avec l'activité de la cellule. C'est le cas des souches *Vi* 10 (type D, variété II) et *Vi* 11 (type C, même variété) (1) qui ont été utilisées pour étudier les variations de ces formations en fonction de l'état alimentaire des Paramécies.

Les divers clones de ces souches sont élevés en tubes à essais et nourris journellement par addition d'une quantité déterminée de suspension bactérienne à *Aerobacter ærogenes*. Dans le lot en expérience, des prélèvements de Paramécies sont effectués toutes les 3 h après l'addition de nourriture pendant les premières 36 h, puis ensuite toutes les 12 h jusqu'à 5 jours, ceci sans nouvel apport bactérien; un lot témoin continue d'être nourri régulièrement et est observé dans les mêmes conditions.

Très réfringentes en lumière naturelle, sombres en contraste de phase, les formations nucléolaires dans le macronucleus se présentent après fixation (Bouin-Allen) comme des enclaves Feulgen négatives, colorables en noir par l'hématoxyline, en rose plus ou moins foncé par la pyronine et donnant au bleu polychrome des teintes bleu foncé, brunes, orangées ou jaunes.

Dans la souche *Vi* 10, les nucléoles apparaissent au départ comme des granules de dimensions variant de 0,5 à 1 μ, en nombre assez élevé, de l'ordre d'une centaine. A la suite de l'alimentation, on assiste, dans un premier stade, à la fois à une augmentation de volume de ces granules et à une réduction de leur nombre : on ne note plus qu'une à deux dizaines de gros sphérules d'une taille moyenne de 2 à 4 μ, certains atteignant jusqu'à 6 μ. Puis dans un deuxième stade, succède un phénomène exactement inverse : les granules nucléolaires deviennent de plus en plus nombreux et petits; on assiste à une véritable pulvérisation nucléolaire qui, à son maximum, donne naissance à plusieurs centaines de petits grains dont la taille se situe à la limite du pouvoir séparateur du microscope optique. Enfin, dans une dernière étape, les formations nucléolaires

reprennent peu à peu leur aspect primitif; cet aspect reste ensuite constant pendant le jeûne qui suit, ceci du moins pendant la période de temps considérée.

La durée du cycle nucléolaire est fonction de la quantité de nourriture mise à la disposition des Paramécies. Dans l'expérience dont les résultats sont schématisés sur la figure 1, le cycle est réalisé en 30 h; mais dans le cas *d* une alimentation bien réglée, il est complet en 24 h et la pulvérisation nucléolaire atteint son maximum vers le milieu du cycle.

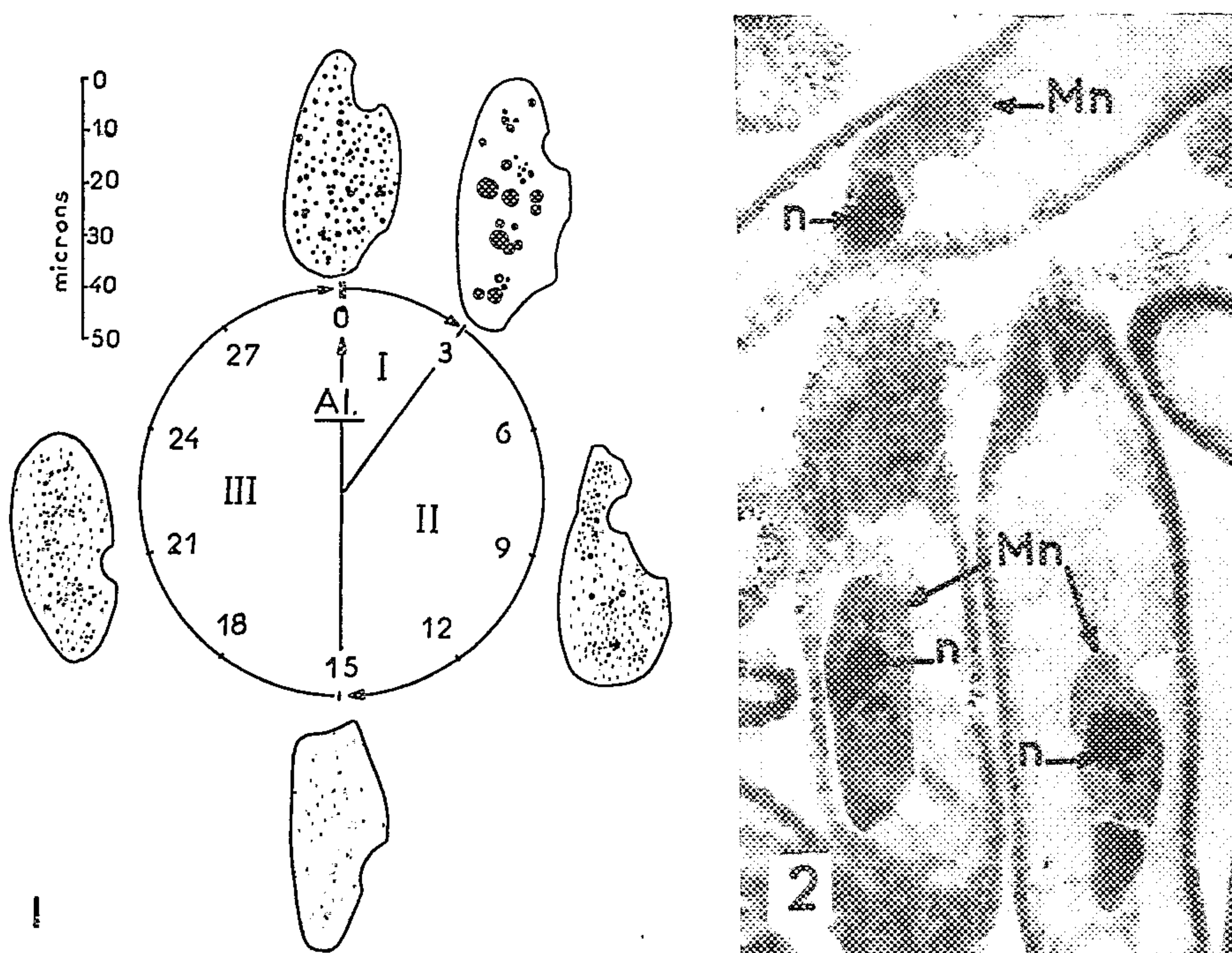



Fig. 1. — Cycle nucléolaire dans la souche *Vi* 10. Représentation isolée des macronuclei; les grains noirs à l'intérieur de ceux-ci représentent les nucléoles. Les chiffres arabes indiquent les heures qui suivent l'apport alimentaire (marqué Al.); les chiffres romains indiquent les différentes phases du cycle.

Fig. 2. — Coupes de Paramécies, souche *Vi* 11, 36 h après l'alimentation. Bouin-Allen, Hématoxyline. (G × 500). Mn, macronucléus; n, nucléoles.

Dans le cas de la souche *Vi* 11, des phénomènes à peu près identiques se produisent. Les formations nucléolaires se présentent pourtant bien différemment (*fig.* 2) : elles forment une masse hétérogène plus ou moins centrale, généralement ovoïde, de dimensions avoisinant 20 × 10 μ, accompagnée d'un nombre peu élevé de granules de dimensions variables mais nettement plus faibles (1 à 6 μ). Le cycle est surtout net par utilisation de la coloration bleu polychrome-tannin orange et, dans ce cas, il se présente ainsi : d'abord amas concentré retenant fortement le bleu, puis fragmentation de cette formation nucléolaire en même temps que passage

aux teintes brunes, puis orangées et jaunes, et enfin retour aux formations initiales, c'est-à-dire à l'agglomérat de formations brunâtres, orangées et jaunes mais où le bleu est généralement absent; cette formation initiale se conserve ensuite pendant le jeûne (toujours pendant la période de temps considérée).

Ainsi, à partir de formations nucléolaires de structures différentes suivant les souches de chaque variété de Paramécies, se réalise un cycle en rapport avec l'alimentation. Le déroulement de ce cycle est indépendant de l'aspect initial des nucléoles, mais reste néanmoins spécifique dans ses aspects de détail ; il comprend successivement trois phases : condensation nucléolaire, fragmentation nucléolaire, retour à un état moyen stable. Cet état moyen est en effet celui qui apparaît constant à l'état de jeûne. Les observations n'ont pas été poursuivies jusqu'au stade d'inanition; il n'a pas non plus été vérifié si ces transformations s'accompagnent d'augmentation ou de diminution de la quantité de substance nucléolaire.

L'augmentation de la taille des nucléoles après une forte alimentation semble, seule, avoir été déjà signalée chez *Paramecium bursaria* (2) et *Urostyla grandis* (3). L'étude des variations intermédiaires montre ainsi deux actions inverses successives traductrices de l'intense activité nucléolaire; d'autre part, en plus des modifications morphologiques révélées par les différents aspects constatés, il existe sans doute aussi des modifications biochimiques comme permettent de le penser les colorations variées obtenues au bleu polychrome.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) *Voir* E. Vivier, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3118.

(2) A. Egelhaaf, *Archiv f. Protistenk.*, 100, 1955, p. 447.

(3) H. Raabe, *Ann. Univ. Mariæ Curie Sklodowska*, Polonia, 1, (6), 1947, p. 133.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire et de Protistologie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Étude du pH, de l'oxygénation et de la chlorinité dans le ruisseau de l'Aber de Roscoff, en liaison avec le peuplement par divers Polychètes.* Note (*) de M. **Louis Amoureux**, présentée par M. Louis Fage.

Du 18 juillet au 20 septembre 1959, nous avons effectué une dizaine de séries de prélèvements dans le ruisseau de l'Aber de Roscoff. Chaque fois, les eaux ont été prises en plusieurs points et à diverses heures pour chaque point durant la même émersion. Nous avons dosé les teneurs en oxygène par la méthode de Winckler, les teneurs en chlore par le nitrate d'argent, avec référence à l'eau normale de Copenhague. Nous avons mesuré également la température ainsi que le pH. Le tableau I reproduit quelques-uns des résultats obtenus.

Tableau I.

| | | | Eau du ruisseau. | | | Eau d'imbibition. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Station. | Cote (m). | Émersion depuis | pH. | Oxygène (mg/l). | Cl (‰). | pH. | Oxygène (mg/l). | Cl (‰). |
| $R_1$...... | 7,3 | 2 jours | 7,2 | 5,5 | 3,5 | – | – | – |
| $R_2$...... | 6,9 | 4 h | 7,6 | 5,4 | 9,4 | – | – | 13,6 |
| | | 7 h 30 | – | 4,2 | 8,3 | – | – | – |
| $R_3$...... | 6,75 | 2 h 30 | 7,6 | 7,1 | 15,3 | 7,5 | Traces | 17,8 |
| | | 6 h 30 | 8 | 6,7 | 9,8 | 8 | 0,4 | 16,7 |
| | | 8 h 15 | 7,7 | 8,0 | 8,9 | 7,3 | 0,5 | 14,6 |
| $R_4$...... | 6 | 1 h | – | 6,5 | 18,4 | – | 0,9 | 18,7 |
| | | 2 h | – | 6,7 | 16,7 | – | 0,9 | 18,1 |
| | | 4 h 30 | – | 10,2 | 14,5 | – | 1,5 | 17,1 |
| | | 7 h 30 | – | 10,2 | 11,6 | – | 2,7 | 14,7 |
| $R_L$...... | 5,8 | 1 h 15 | 8,0 | 10,0 | 17,4 | 7,5 | 0,9 | 18,2 |
| | | 5 h 15 | 9,1 | 10,4 | 17,1 | 8,4 | 0,4 | 18,9 |
| | | 7 h 15 | 7,9 | 10,4 | 15,5 | 7,6 | – | 18,9 |
| $R_{II}$...... | 4,8 | 0 h 45 | 7,8 | 8,7 | 19,2 | 7,3 | 0,2 | 19 |
| | | 4 h 45 | 9,1 | 9,7 | 19 | 8,3 | 0,5 | 18,9 |
| | | 6 h 30 | 8,1 | 9,7 | 19 | 7,5 | 1,2 | 18,9 |

Ces résultats obtenus durant l'été 1959 ont été comparés avec les nombres donnés en 1955 par Fr. Rullier (1). De ce rapprochement se dégagent les constatations suivantes :

1° Élévation générale du taux de chlorinité par rapport à 1955.

Pour l'eau courante du ruisseau, cette chlorinité débutait à 4 ‰ à l'entrée sud dans l'Aber pour croître ensuite et se stabiliser entre 8,2 et 11,5 % dans la portion du ruisseau que nous avons réexaminée. En 1959, si le taux de chlorinité est à peu près identique à la vanne : 3,5 ‰, il s'élève beaucoup plus rapidement et atteint 9,2-14 et même déjà 19 ‰.

Mêmes remarques en ce qui concerne l'eau d'imbibition. Alors qu'en 1955 sa chlorinité se situe entre 8,7 et 9,3 ‰, dans la partie qui nous intéresse et au moment de la basse mer, en 1959, nous avons, dans les mêmes conditions et aux mêmes points, des valeurs de 16-17 à 19 ‰, fort peu différentes, voire légèrement supérieures à celles des masses marines voisines, comme il appert de plusieurs dosages en juillet, août et septembre.

Ces différences s'expliquent aisément par le caractère exceptionnellement sec et ensoleillé de l'été 1959 avec comme conséquences un faible apport d'eau douce et une évaporation très intense.

2° Stabilité approximative du pH par rapport à 1955, si l'on veut bien comparer les mesures effectuées dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à basse mer et aux mêmes points.

3° Les teneurs en oxygène manifestent avec évidence « les conditions fortement réductrices qui existent dès la surface des sédiments marins » (2). Encore sommes-nous ici en une zone privilégiée à cet égard par suite de la présence d'une eau courante superficielle. Mais dès que celle-ci fait défaut, l'oxygène disparaît totalement et rapidement comme nous l'avons constaté à de nombreuses reprises par des dosages en bordure immédiate de $R_3$ et $R_4$.

Nous avons également comparé la répartition de la faune en 1955 et 1959 en ce qui concerne *Nereis diversicolor* O. F. Muller, *Arenicola marina* L. et *Lanice conchilega* (Pallas).

Dans l'ensemble, la répartition se trouve être la même, peu affectée par la variation importante du taux de chlorinité. A y regarder de plus près toutefois, quelques indices utiles peuvent être signalés :

*a*. Relativement à *Lanice conchilega* (Pallas). — Ce ver a été trouvé dans le ruisseau à des points nettement plus en amont qu'il n'était en 1955. C'est ainsi que nous l'avons vu, rare sans doute, mais présent, dès le point $R_D$ (à peu près $R_{14}$ de Fr. Rullier), en un sable assez grossier. Il est permis de se demander si l'absence de ce Polychète en 1955 ne trouverait pas son explication dans la trop faible chlorinité cette année-là, le problème de l'oxygénation paraissant hors de cause. Inversement, le fait de ne pas trouver cette espèce dans les sables du ruisseau plus au Sud n'aurait-il pas son explication dans une granulométrie défavorable, puisque les valeurs de chlore, du pH, d'oxygène dissous, etc. se trouvent acceptables. Sans doute, comme le remarquait, à Roscoff même, Otto Kinne (3), faut-il être très prudent pour les déductions faites d'observations sur le terrain; du moins celles-ci peuvent apporter de précieuses orientations pour des recherches plus poussées.

*b*. C'est peut-être aussi à l'augmentation de chlorinité qu'il faut imputer la remontée des Arénicoles vers l'amont du ruisseau. L'absence de données suffisamment précises sur leur place exacte ou leur absence dans le lit même du ruisseau en 1955 nous interdirait cette hypothèse si nous n'avions ces autres faits : les zones concentriques de faune autour des résurgences

d'eau douce dans ce même Aber ([4]) et le recul des Arénicoles en juillet-août d'une zone encore peuplée par eux en juin, au profit de *Nereis diversicolor*, ceci à la suite d'une dérivation passagère durant ces mêmes mois, des eaux douces en provenance d'un égout de drainage.

*c.* Quant à *Nereis diversicolor*, nous constatons qu'elle pénètre plus en profondeur dans l'Aber, au niveau du ruisseau, dans les zones dessalées par ruissellement ou résurgences d'eau douce. En tous ces points de chlorinité plus faible, l'eau d'imbibition est assez bien oxygénée. Pour ce ver euryhalin, le manque d'oxygène serait-il l'explication de son absence en des régions très voisines où les autres conditions apparaissent semblables à celles des zones par lui occupées ? Des observations plus nombreuses en des lieux divers nous paraissent toutefois nécessaires avant de bien l'affirmer.

En bref, l'étude comparée des conditions physicochimiques existant dans le ruisseau de l'Aber, durant l'été de 1955 et celui de 1959, nous permet peut-être d'entrevoir le rôle limitant des facteurs chlorinité et granulométrie pour les espèces *Arenicola marina* et *Lanice conchilega*. Elle permet, en outre, de constater une fois de plus la très faible teneur en oxygène de l'eau d'imbibition des sables et l'importance capitale de l'exondation ou d'une circulation superficielle d'eau pour nombre d'animaux qui y vivent.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

([1]) F. RULLIER, *Travaux de la Station Biologique de Roscoff*, nouv. série, 10, 1959.

([2]) J. SENEZ, *Année Biologique*, 27, fasc. 6, 1951, p. 195.

([3]) OTTO KINNE, *Année Biologique*, 33, fasc. 1-2, 1957, p. 87-92.

([4]) L. AMOUREUX, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1406.

(*Faculté libre des Sciences, Angers.*)

GÉNÉTIQUE. — *Nouvelles observations sur les Canards Pékin injectés d'acide désoxyribonucléique de Khaki en 1956 et sur leurs descendants. Comparaison des sujets modifiés et des Pékin témoins.* Note (*) de MM. **Jacques Benoit**, **Pierre Leroy**, Mme **Colette Vendrely** et M. **Roger Vendrely**, présentée par M. Robert Courrier.

Une surcharge pigmentaire bleutée sur le bec des ♂ et noirâtre sur la palmure des ♀ a été observée chez les Canards Pékin injectés en 1956 et chez leurs descendants mais non chez les témoins. La comparaison des lignées des Pékin traités et de leurs témoins rend improbable l'hypothèse d'une contamination antérieure de notre matériel expérimental.

1. Parmi les résultats enregistrés cette année sur les Canards Pékin injectés en 1956 d'acide désoxyribonucléique (ADN) de Canard Khaki Campbell et sur leurs descendants, signalons deux importantes modifications nouvelles consistant en une surcharge pigmentaire du bec chez des ♂ et des palmures chez des ♀.

1° *Bec des* ♂. — Le bec du ♂ F 0-14 modifié à la suite des injections de 1956 présenta vers l'âge de 2 ans un début de pigmentation se traduisant par l'apparition de fines taches bleutées rassemblées vers la racine et dans l'axe longitudinal du bec (*fig.* 2).

Parmi les centaines de ♂ des générations F 1, F 2, F 3 obtenues en 1957, 1958 et 1959, à la suite de croisements variés des sujets F 0, F 1, F 2 entre eux et avec des Pékin témoins, 18 sujets ([1]) présentèrent, parfois dès l'âge de 4 mois, le même type de pigmentation axiale et proximale de teinte bleutée (*fig.* 3 et 4). Sur aucun des nombreux ♂ Pékin issus des témoins originels ni sur les milliers d'autres, expérimentés par l'un d'entre nous depuis une trentaine d'années, semblable surcharge n'a été observée.

Cette pigmentation du bec s'accentue pendant la période sexuelle, puis s'affaiblit considérablement après la reproduction, pour reprendre à la période sexuelle suivante. Ces fluctuations sont analogues à celles que nous avons observées mais non encore décrites dans le sexe femelle. Elles montrent que, chez nos sujets modifiés et leurs descendants, les phénomènes de pigmentation de la peau du bec sont probablement soumis à des facteurs hormoniques sexuels.

2° *Palmure des canes injectées et des femelles de leur descendance.* — La membrane interdigitale des Canes Pékin présente parfois des taches brunes ou noirâtres, arrondies ou annulaires, teintées de façon homogène (*fig.* 5). Ce caractère a été observé non seulement chez plusieurs canes témoins, mais aussi chez quelques-unes de nos canes modifiées. A cette pigmentation s'est surajoutée, à partir de l'âge de 2 ans chez les canes injectées en 1956, une pigmentation de type particulier.

En octobre 1959, à l'âge de 3 ans 4 mois, les huit canes F 0 modifiées présentaient un noircissement des papilles épidermiques disposées en quadrillage à la surface des palmures (*fig.* 6), offrant ainsi l'aspect d'un fin damier recouvrant parfois les taches précitées et occupant une partie plus ou moins importante des membranes interdigitales.

Aucune des 16 canes témoins examinées en octobre 1959, comme aucune des nombreuses femelles nées en 1958 et 1959 de ces mêmes témoins, ne présente la pigmentation en damier. En revanche, celle-ci a été retrouvée sur quelques canes F 1 et F 2 issues de nos sujets injectés en 1956 (*fig.* 7 et 8).

Ces deux surcharges pigmentaires insolites, survenues sur le bec de mâles et sur les palmures de femelles, nous paraissent être des caractères importants, qu'aucun des nombreux témoins ne présente. Peut-être ces surcharges pigmentaires seraient-elles une conséquence des injections d'ADN faites aux sujets F 0 en 1956 ? En tout état de cause, ces surcharges, chez le mâle comme chez la femelle, ne peuvent être des phénomènes de vieillissement : elles ont été observées, en effet, sur des sujets de moins d'un an. En outre, celles des palmures affectent toutes nos femelles F 0 modifiées, mais *aucune* des femelles témoins du même âge.

2. *Comparaison des sujets modifiés et des Pékins témoins.* — A la fin d'une troisième année de recherche, nous avons le recul suffisant pour émettre un jugement sur la valeur de l'hypothèse selon laquelle des géniteurs à phénotype Pékin mais génétiquement différents par suite d'un croisement avec une autre race auraient donné des produits d'où seraient issus les canards « supposés » modifiés par l'ADN de Khaki.

Le croisement entre eux de sujets issus de géniteurs de races différentes doit permettre de retrouver dans la descendance les proportions mendéliennes habituelles. L'examen méticuleux des caractères phénotypiques de 2 099 sujets âgés de 4 mois, nés en reproduction pédigree dans nos locaux et issus des canards modifiés et de leurs descendants, croisés entre eux ou avec des Pékin, eux-mêmes vérifiés par « inbreeding », ne nous a pas

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 à 4. — Becs de Canards mâles :

Fig. 1. — Pékin témoin n° 756 (1 an 5 mois).

Fig. 2. — Pékin Modifié F 0-14 (3 ans).

Fig. 3. — Pékin Modifié de 1re génération : F 1-10.024 (14 mois et demi).

Fig. 4. — Pékin Modifié de 2e génération : F 2-10.053 (14 mois et demi).

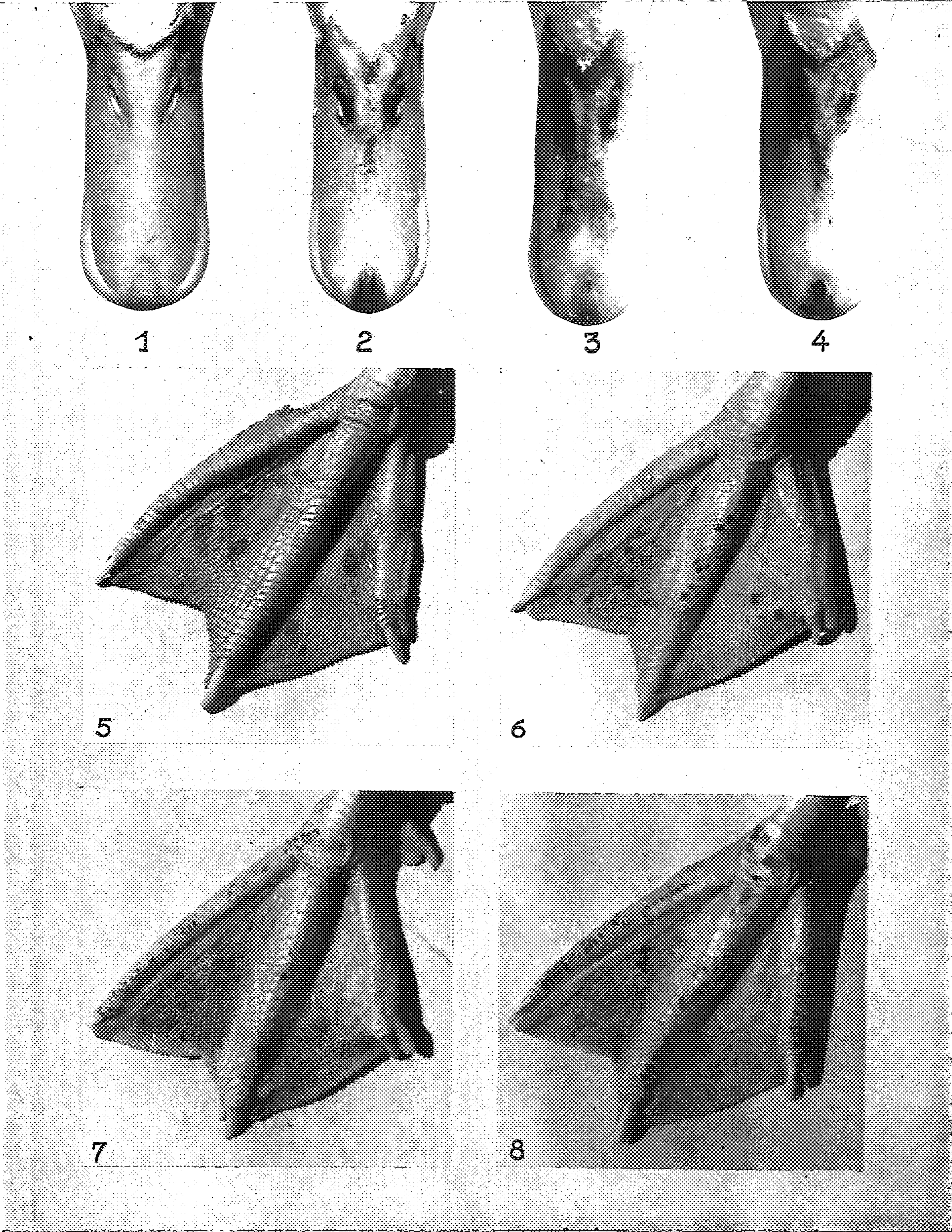
Fig. 5 à 8. — Palmures de Canes :

Fig. 5. — Pékin témoin n° 5569 (3 ans).

Fig. 6. — Pékin Modifiée F 0-25 (3 ans).

Fig. 7. — Pékin Modifiée de 1re génération F 1-10.021 (14 mois et demi).

Fig. 8. — Pékin Modifiée de 2e génération F 2-10.719 (13 mois).


1
2
3
4
5
6
7
8

révélé d'autres caractères que ceux qui répondent au type Pékin, au type Modifié ou au type Pékin×Modifié ([2]).

Le type Modifié — que nous définirons de façon précise ultérieurement — ne correspond, à notre connaissance, à aucune des nombreuses variétés de canards domestiques que nous avons eu l'occasion de voir au cours de notre enquête.

Parallèlement à la descendance des sujets modifiés, une partie des 24 témoins éclos en 1956 produisit en 1958 et 1959, également dans nos locaux, en reproduction pédigree, 853 canetons (dont 439 en consanguinité stricte ou mitigée : reproduction entre frères et sœurs, ou demi-frères et demi-sœurs). Ces canards, ainsi que 929 autres Pékin de la même souche Flamencourt, nés dans notre élevage en reproduction pédigree, ne manifestèrent d'autres caractères que ceux de la race Pékin dont le phénotype a, depuis 1874, été établi à maintes reprises. Les sujets, obtenus par consanguinité stricte, ou éprouvés expérimentalement au cours de leur croissance par une déficience alimentaire et par manque de soins, accusèrent des variations de taille et de poids qui les éloignent du standard mais ne les dévient pas du type Pékin défini par l'ensemble des caractères attribués à la race Pékin.

*Conclusion.* — L'étude de la descendance pendant trois années consécutives de nos sujets injectés et de leurs témoins montre que l'ensemble des variations des canards traités et de leurs descendants ne coïncide pas avec l'ensemble des variations des populations témoins. Nos observations ne confirment donc pas l'hypothèse d'une contamination génétique antérieure à l'expérience. Les modifications déjà décrites ([3]) ainsi que celles qui font l'objet de cette Note ne nous paraissent s'expliquer de façon cohérente que par l'action de l'ADN injecté.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

([1]) Un pourcentage précis de ces cas ne peut être donné, le manque relatif de place nous obligeant à supprimer, quelques mois après leur éclosion, une partie importante de nos animaux.

([2]) Résultats numériques des trois campagnes de reproduction : 2 725 canetons éclos dont 944 à bec rose et 1781 à bec jaune. 2 099 ont survécu et ont été examinés à l'âge de 4 mois. Nous avons reconnu trois sortes de phénotypes : 289 Modifiés, 932 Pékin et 878 Intermédiaires.

([3]) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2320; 245, 1957, p. 448; 247, 1958, p. 1049; 248, 1959, p. 2519 et 2646.

*(Laboratoire de Photobiologie du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette et Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France, Paris. Centre de Recherches sur les Macromolécules du C. N. R. S., Strasbourg.)*

GÉNÉTIQUE. — *Sur la nature et le devenir des modifications obtenues chez* Capsicum annuum *L. var.* Cayennense *à la suite de greffage sur* Datura Stramonium *L.* Note (*) de Mlle **Mathilde Pichenot**, transmise par M. Louis Emberger.

En greffant *Capsicum* sur *Datura*, les fruits des rameaux du greffon sont parfois modifiés et des modifications héréditaires se manifestent. Ces modifications ne s'héritent que par la mère. Des modifications qui ne se répercutent pas à la descendance se manifestent également dans le greffage *Capsicum* normal sur *Capsicum* modifié.

Chez les Solanacées, à la suite de greffages interspécifiques et intergénériques, nous avons déjà observé des modifications morphologiques du greffon qui se transmettaient à la descendance [1], [2], [3].

En dehors des cas déjà décrits, nous avons réalisé également des greffes, en fente entre *Capsicum annuum* L. var. *Cayennense* et *Datura Stramonium* L., au stade de plantules âgées de 2 à 3 mois. Il s'agit de greffage sur tige, la tige du sujet, à laquelle on laisse un bourgeon, étant sectionnée à 10-12 cm du sol et le greffon, auquel une portion des feuilles est enlevée, ayant 6 cm de longueur en moyenne.

Le greffage de *Datura* sur *Capsicum* s'est révélé impossible, mais le greffage de *Capsicum* sur *Datura* a permis des observations variées portant, dans les cas les plus favorables, sur sept générations et dont les résultats peuvent être schématisés de la façon suivante :

1° Des semis annuels de *Capsicum annuum* L. var. *Cayennense* ont été réalisés à partir de plantes de la génération précédente. Jamais aucune des modifications qui seront décrites plus bas n'a été observée dans ces conditions.

2° Les autogreffes *Capsicum* sur *Capsicum* ont réussi dans la plupart des cas. Jamais aucune modification n'a été observée à la suite de telles greffes. La descendance des pieds autogreffés a toujours été normale.

3° 48 greffes de *Capsicum* sur *Datura* ont été effectuées dont 19 ont réussi. Ces essais ont été réalisés au cours de trois générations différentes et des résultats identiques ont été obtenus à partir de chacun d'eux. Les rameaux issus des greffons ont produit, selon les pieds, soit des fruits tous normaux, soit des fruits de plus grande taille, plus riches en graines dont tous ont montré une proportion notable (jusqu'à 30 %) de graines malformées inaptes à la germination.

Sur les 19 greffes réussies, 7 ont conduit à des fruits normaux et 12 à des fruits tous modifiés.

4° Près de 200 plants ont été obtenus à partir de graines prélevées sur cinq individus portant des fruits normaux. Aucun de ces pieds n'a montré de modification.

5° Près de 400 plants ont été obtenus à partir de huit individus portant des fruits modifiés et appartenant aux divers essais mentionnés ci-dessus.

Tous ces plants ont différé profondément des individus normaux et ont tous montré les mêmes modifications. Ils ont été beaucoup plus vigoureux, ramifiés, ont porté des racines beaucoup plus nombreuses et beaucoup moins plongeantes, leur feuillage a été d'un vert plus sombre, la floraison a été en même temps plus tardive, plus abondante et plus échelonnée dans le temps. Les fruits ont été pendants, alors qu'ils sont habituellement dressés chez le *Capsicum* normal; leur forme a été très différente; ils ont été plus gros, plus abondants et ont produit des graines beaucoup plus nombreuses, toutes d'apparence normale et aptes à la germination.

Ainsi, non seulement les rameaux de ces plants ont différé profondément de ceux de *Capsicum* normaux, mais ils ont été différents également, en particulier par leur vigueur et par leurs fruits, des rameaux obtenus à partir des greffons.

6° A partir de ces plantes modifiées ou des plantes qui en sont issues par graines, plusieurs types d'expériences ont été réalisées :

*a.* Au cours de six générations successives, avec quelques variations concernant notamment la taille des individus et la taille des fruits, les modifications acquises se sont héritées.

*b.* Des greffes de *Capsicum* normal sur *Capsicum* modifié ont été effectuées. Des 14 greffes réussies, 7 ont conduit à des fruits normaux, 7 à des fruits identiques à ceux décrits sur les plants greffés *Capsicum* sur *Datura*. Toutefois, contrairement à ce qui se passe dans ce dernier cas, la descendance obtenue à partir de ces fruits a été normale.

*c.* Des croisements réciproques ont été réalisés entre des plants de *Capsicum* normal et des plants de *Capsicum* modifié. Les fruits produits dans ces conditions ont été identiques à ceux auxquels a conduit l'autofécondation de telles plantes.

Les graines issues de ces croisements réciproques ont conduit à des plantes toutes normales, lorsque la mère a été un *Capsicum* normal. Lorsque la mère a été un *Capsicum* modifié, en dehors de quelques aberrations qui ne changent pas le sens général, les plantes obtenues ont toutes été modifiées.

Des faits précédemment rapportés, quelques-uns méritent une attention particulière :

1° Lorsqu'une greffe de *Capsicum* sur *Datura* réussit, on peut se trouver en face de deux situations exclusives l'une de l'autre : ou le rameau greffé ne montre aucune anomalie, et rien dans sa descendance ne montre qu'il s'agissait d'un rameau greffé; ou, au contraire, il porte des fruits aberrants qui annoncent, sans aucune exception, des anomalies variées et constantes dans sa descendance.

2° Si les modifications qui apparaissent sur les rameaux greffés annoncent

des modifications plus profondes à la génération suivante, ces deux phénomènes apparaissent d'essence différente, puisque dans le cas des greffes *Capsicum* normal sur *Capsicum* modifié, on trouve les premières, alors qu'on ne trouve pas les secondes.

3° Les modifications héréditaires qui se manifestent dans la descendance des rameaux greffés, si elles peuvent se maintenir pendant un certain nombre de générations, ne s'héritent que par la mère et ne sont jamais transmises par le pollen. Tout se passe, comme s'il s'agissait d'une modification de nature cytoplasmique.

Quant à la nature et à l'origine de cette modification, ainsi qu'au rôle du sujet et du greffon dans son apparition, on en est réduit à des hypothèses que seules de nouvelles recherches pourront préciser.

(*) Séance du 21 décembre 1959.
(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2137.
(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1669.
(3) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2544.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Résines échangeuses d'ions et métabolisme thyroïdien. Déterminations quantitatives portant sur le plasma.* Note (*) de MM. **Paul Blanquet**, **Gaston Meyniel** et **J. Claude Savoie**, présentée par M. René Fabre.

L'utilisation successive de deux résines échangeuses d'ions permet d'isoler dans le plasma, trois fractions iodées : iodure et deux fractions hormonales très différentes. La méthode est simple, rapide et quantitative.

L'utilisation de $^{131}I$, conjointement avec les méthodes de chromatographie sur papier, a permis d'élucider de nombreux problèmes relatifs au métabolisme thyroïdien, particulièrement la nature des substances hormonales véhiculées par le sang : thyroxine ([1]), triiodothyronine ([2]), ([3]), diiodothyronine ([4]).

Parallèlement, l'électrophorèse sur papier a révélé que la thyroxine possédait une double polarité migrant avec une globuline (fraction comprise entre $\alpha_1$ et $\alpha_2$) ([5]), ([6]), ([7]), ([8]), et avec la préalbumine ([9]), ([10]), ([11]).

Cependant, l'inconvénient majeur de ces méthodes est constitué par le fait que les quantités de plasma, susceptibles d'être délivrées au papier, sont très minimes (40 à 50 μl maximum). D'autre part, la radioactivité du sang, chez l'animal ou l'homme, à la suite d'injection de $^{131}INa$, à doses traceur, est très faible.

Ces deux constatations limitent donc, de façon fondamentale, la précision et les possibilités de ces techniques, en particulier du point de vue quantitatif.

Les résines échangeuses d'ions (récemment appliquées aux recherches concernant le métabolisme thyroïdien) ([12]), ([13]), ([14]) peuvent, en raison de leur capacité élevée, recevoir des quantités importantes de plasma (1 à 2 ml pour une microcolonne de 30 × 7 mm), soit 20 à 40 fois plus qu'un papier. En outre, les résines échangeuses d'anions réalisent, dès le début de l'opération, une exclusion totale de l'iode minéral.

Voici, brièvement résumée, la technique que nous avons mise au point : deux microcolonnes (hauteur 30 à 40 mm × diamètre 7 mm) contenant respectivement Dowex ([15]) 50 X 2 (sous sa forme $H^+$) et Dowex 1 X 2 (sous sa forme $Cl^-$), toutes deux présentant une grosseur de grain de 200-400 « mesh », sont placées l'une au-dessus de l'autre, la colonne de Dowex 50 débitant dans celle de Dowex 1. 1 à 2 ml de plasma hépariné, versés sur la résine supérieure, y pénètrent sans pression. La première élution est effectuée avec 15 ml d'eau distillée ou de NaCl 0,9 %. Ainsi, l'iode minéral plasmatique passe, sans être retenu, sur la résine Dowex 50, mais est échangé au sommet de la deuxième colonne Dowex 1 (il constitue la fraction 1). Le liquide d'élution s'écoulant de cette colonne correspond

à la fraction 2. Il est réparti en trois tubes de 5 ml dont la radioactivité est mesurée au cristal creux. Pour une prise d'essai de 1 ml de plasma, 10 ml d'eau ou de NaCl 0,9 % suffisent à assurer une élution totale. La colonne Dowex 1 est ensuite isolée, obturée soigneusement, et sa radioactivité déterminée comme précédemment. (On obtient ainsi directement le pourcentage d'iode minéral : fraction 1.) Enfin, une dernière élution portant seulement sur la colonne de Dowex 50 est effectuée au moyen de 15 ml d'ammoniaque 2N (elle représente la fraction 3, répartie en trois tubes de 5 ml, comptés dans les mêmes conditions que plus haut).

Après 15 ml d'ammoniaque, l'élution de la fraction 3 est complète. Pour s'en assurer, il suffit de placer la colonne de Dowex 50 dans le cristal creux. On constate que sa radioactivité résiduelle est négligeable, souvent à la limite de détection. La somme des radioactivités de chacune des fractions 1, 2 et 3 représente toujours au moins 95 % de la radioactivité du plasma initial (le rendement est généralement de 97 à 99 %).

L'analyse de chacune des fractions ainsi recueillies (chromatographie dans quatre solvants différents, électrophorèse sur papier, électrophorèse Tiselius, etc.), a montré que :

1° *La fraction* 1, qui peut être éluée quantitativement de Dowex 1 X 2 au moyen de BrNa 3 N, est constituée par $I^-$ pur;

2° *La fraction* 2, chez l'animal ou l'homme normal, migre comme une albumine en électrophorèse sur papier, reste à l'origine des chromatogrammes dans tous les solvants. Après hydrolyse trypsique, à pH 8,4 pendant 24 h, elle libère de façon certaine la thyroxine ($T_4$);

3° *La fraction* 3 est constituée par $T_4$ (éventuellement $T_3$), et chez le Rat, par le sulfoconjugué de $T_4$ en très petite quantité, la tache correspondant à ce dernier disparaissant sur le chromatogramme par traitement de la fraction au moyen de suc digestif de l'escargot.

Cette fraction migre facilement dans tous les systèmes chromatographiques, sans hydrolyse préalable. Il s'agit de la fraction hormonale de Taurog, Roche, etc.

Nous ne donnons pas de résultats expérimentaux concernant les pourcentages de chacune des fractions, car les nombres peuvent varier énormément suivant l'intervalle qui s'écoule entre l'injection de $^{131}I$ et l'analyse, l'état hormonal du sujet ou de l'animal, etc.

L'hormone est présente dans le sang sous deux états : pratiquement libre, ou au contraire liée solidement à une albumine dont l'hydrolyse trypsique peut la libérer.

La signification physiologique de la fraction 2 nous échappe actuellement et fait l'objet de nos investigations. Récemment, nous avons constaté que dans les cas de cancer thyroïdien, elle contenait la substance X de Robbins et vraisemblablement de la thyroglobuline. D'autre part, chez l'animal normal, l'injection d'une seule unité (Rowland) de TSH est capable de multiplier par un facteur 2 ou 3 la radioactivité de la frac-

tion 2, alors qu'elle multiplie par un facteur de l'ordre de 10 la radioactivité de la fraction 3.

L'homologation de deux de nos fractions avec celles obtenues par électrophorèse est tentante : fraction 2, thyroxine migrant avec la préalbumine; fraction 3, thyroxine migrant avec l'inter $\alpha_1$ et $\alpha_2$ globuline, mais dans l'état actuel de nos recherches, elle ne peut être faite. En effet, si l'analyse électrophorétique (Tiselius) de la fraction 2 nous a montré qu'elle renfermait pratiquement la totalité de l'albumine plasmatique (il y avait cependant présence d'une petite quantité de globuline), l'analyse par le même procédé de la fraction 3 ne nous a pas permis de mettre en évidence de façon absolue les globulines.

Le résultat important nous semble être la possibilité d'isoler et de doser rapidement, dans le sang, deux fractions hormonales pures dont le métabolisme est vraisemblablement très différent.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) A. TAUROG et I. L. CHAIKOFF, *J. Biol. Chem.*, 176, 1948, p. 639.
(2) J. ROCHE, S. LISSITSKY et R. MICHEL, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1228.
(3) J. GROSS et R. PITT-RIVERS, *Lancet*, 1, 1952, p. 439.
(4) J. ROCHE, R. MICHEL, J. NUNEZ et W. WOLF, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 884.
(5) A. H. GORDON, J. GROSS, D. O'CONNOR et R. PITT-RIVERS, *Nature*, 169, 1952, p. 19.
(6) J. ROBBINS et J. E. RALL, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 81, 1952, p. 530.
(7) W. P. DEISS, E. C. ALBRIGHT et F. C. LARSON, *J. Clin. Invest.*, 31, 1952, p. 1000.
(8) W. HORST et H. RÖSLER, *Klin. Wschr.*, 31, 1953, p. 13.
(9) J. ROBBINS, M. L. PETERMANN et J. E. RALL, *J. Biol. Chem.*, 212, 1955, p. 403.
(10) P. LAMARQUE, E. THIBAUD et J. MERCIER, *Radioisotopes in Scientific Research*, Pergamon Press, III, p. 110.
(11) S. H. INGBAR, *Endocrinol.*, 63, 1958, p. 256.
(12) P. BLANQUET, G. MEYNIEL, J. MOUNIER et C. A. TOBIAS, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 419.
(13) G. MEYNIEL, P. BLANQUET, J. MOUNIER et M. ESTIBOTTE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 369.
(14) V. A. GALTON et R. PITT-RIVERS, *Biochem. J.*, 72, 1959, p. 310.
(15) Résines Dowex, fabriquées par la Dow Chemical Company, Midland, Michigan, U. S. A.; Dowex 50 : échangeur de cations (groupe échangeur sulfonique); Dowex 1 : échangeur d'anions (groupe polyamine).

*(Laboratoire de Physique, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Bordeaux.)*

BIOCHIMIE CELLULAIRE. — *Effet différentiel des analogues structuraux d'aminoacides sur la formation des enzymes respiratoires induite par l'oxygène.* Note de MM. **Reinhard Kattermann** et **Piotr P. Slonimski**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Chez la levure cultivée en anaérobiose puis aérée en absence de croissance, les analogues structuraux d'aminoacides inhibent l'adaptation respiratoire et la formation des enzymes actives suivantes : cytochrome oxydase, succinocytochrome *c*-réductase, et fumarase. Ils n'inhibent pas, cependant, la formation de la L-lacticocytochrome *c*-réductase qui a lieu aux dépens de la D-lacticodéshydrogénase.

On sait que l'oxygène induit la formation de toute une série d'enzymes respiratoires et que cette adaptation peut avoir lieu, chez la levure, en absence de croissance [*cf.* (1), (5), (11), (12)]. Il a été également montré que la DL-*p*-F-phénylalanine inhibe l'adaptation respiratoire mesurée par l'accélération de la vitesse de la consommation d'oxygène des cellules intactes ($AO_2$). Cette inhibition est levée par la L-phénylalanine (5). Autrement dit, la formation de la chaîne respiratoire terminale, entière au point de vue fonctionnel, est interrompue par cet analogue d'acide aminé. Il était intéressant dès lors de savoir si la biosynthèse de chaque maillon de cette chaîne était inhibée au même degré, d'autant plus que la formation d'une des enzymes, la L-lacticocytochrome *c*-réductase, semble s'opérer par un mécanisme tout différent. Cette enzyme est formée au fur et à mesure de la disparition d'une enzyme très semblable, la D-lacticodéshydrogénase, et plusieurs types d'expériences favorisent l'hypothèse de la conversion d'une enzyme préformée en une autre (2), (3), (4).

*Inhibition, en pour-cent, de la formation des enzymes respiratoires.*

| | Analogue d'acide aminé : | | | |
|---|---|---|---|---|
| Système étudié. | DL-*p*-fluoro-phénylalanine (0,01 M). | DL-nor-leucine (0,01 M). | DL-β-2-thiényl-alanine (0,005 M). | DL-5-méthyl tryptophane (0,005 M). |
| Respiration ($QO_2$) | 68 | 45 | 58 | 18 |
| Cytochrome oxydase | 83 | 63 | 82 | 40 |
| Succinocytochrome *c*-réductase | 71 | 33 | 63 | 50 |
| Fumarase | 38 | 41 | 31 | 26 |
| L-lacticodéshydrogénase | 0 | 0 | 0 | 3 |

Moyennes de deux à quatre expériences indépendantes. Durée d'adaptation : 10 h.

La levure 59-R-L 5 (6) est cultivée en anaérobiose dans du milieu glucosé (7). Les cellules récoltées et lavées sont aérées dans du tampon phosphate pH 6,5 contenant du glucose (0,01 M) et du DL-lactate (0,1 M), additionné ou non des analogues d'aminoacides. On prélève des échantillons qui, après lavages, servent à déterminer, soit le $QO_2$ des cellules intactes, soit les activités enzymatiques des extraits. Les différentes activités enzymatiques sont déterminées sur le même extrait.

Les résultats du tableau montrent que l'accroissement des activités de

toutes les enzymes étudiées *à l'exception de la* L-*lacticodéshydrogénase* (ou L-lacticocytochrome *c*-réductase — les deux activités étant dues à la même enzyme [*cf.* (2), (3), (4)] est considérablement inhibé par les analogues.

On sait que certains analogues structuraux d'aminoacides sont incorporés dans les protéines à la place de leurs homologues naturels. Des protéines modifiées, souvent dépourvues d'activité enzymatique, en résultent (8). Le taux de remplacement semble être même sensiblement voisin pour différentes catégories de protéines caractérisées par leurs propriétés physico-chimiques (9).

L'effet différentiel que nous venons de décrire peut être interprété de deux manières mutuellement exclusives :

*a*. La formation de toutes les enzymes respiratoires s'effectue à partir des acides aminés libres. Les analogues structuraux sont incorporés également dans la L-lacticodéshydrogénase. L'incorporation ne modifie cependant ni la spécificité du site de fixation du substrat, ni la réactivité du site catalytique envers le cytochrome *c* ou le ferricyanure. On sait que la L-lacticodéshydrogénase contient trois résidus de phénylalanine et au moins un de tryptophane pour le poids moléculaire de 80 000 (10).

*b*. La formation de la L-lacticodéshydrogénase possède un caractère exceptionnel et ne s'effectue pas à partir des acides aminés libres, mais à partir d'une enzyme préformée, la D-lacticodéshydrogénase. Les analogues structuraux ne sont donc pas incorporés dans cette protéine pendant l'adaptation respiratoire. La formation des autres enzymes respiratoires s'effectue à partir des acides aminés libres.

La deuxième hypothèse nous paraît plus probable (13).

(1) B. Ephrussi et P. P. Slonimski, *Biochim. Biophys. Acta*, 6, 1950, p. 256.

(2) P. P. Slonimski et W. Tysarowski, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1111.

(3) F. Labeyrie, P. P. Slonimski et L. Naslin, *Biochim. Biophys. Acta*, 34, 1959, p. 262.

(4) P. P. Slonimski, W. Tysarowski et F. Labeyrie, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

(5) P. P. Slonimski, *Proc. 3rd Intern. Congr. Biochem.*, Academic Press, 1956, p. 242.

(6) P. Galzy et P. P. Slonimski, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2423 et 2556.

(7) Milieu 3 SE : extrait de levure, 10 g; $(NH_4)_2SO_4$, 1,2 g; $KH_2PO_4$, 1 g; glucose, 54 g; ergostérol, 10 mg; Tween 80, 1 ml; éthanol, 2 g; eau distillée q. s. p. 1 l.

(8) A. B. Pardee, V. G. Shore et L. S. Prestidge, *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 406; G. N. Cohen et R. Munier, *Biochim. Biophys. Acta*, 31, 1959, p. 347 et 378; G. Browerman et M. Ycas, *Arch. Biochem. Biophys.*, 68, 1957, p. 112.

(9) D. B. Cowie, G. N. Cohen, E. T. Bolton et H. de Robichon-Szulmajster, *Biochim. Biophys. Acta*, 34, 1959, p. 39.

(10) Cité dans R. K. Morton, *Rev. Pure and Applied Chem.*, 8, 1958, p. 161.

(11) A. Lindenmayer et R. W. Estabrook, *Arch. Biochem. Biophys.*, 78, 1958, p. 66.

(12) C. Raut-Hebb, J. Slebodnik, T. P. Singer et P. Bernath, *Arch. Biochem. Biophys.*, 83, 1959, p. 10.

(13) Ce travail a bénéficié de l'aide de la Fondation Rockefeller. L'un de nous (R. K.) a bénéficié d'une bourse de Deutsche Akademische Austauschdienst.

(*Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Lipides liés aux histones du placenta humain.* Note (*) de M^lle **Luisa Hirschbein**, présentée par M. Jacques Duclaux.

On démontre que l'histoire totale du placenta humain n'est pas homogène, qu'elle ne contient pas d'enzyme protéolytique rendant compte des états d'agrégation réversibles et qu'une fraction soluble dans HCl N/5o est une lipoprotéine.

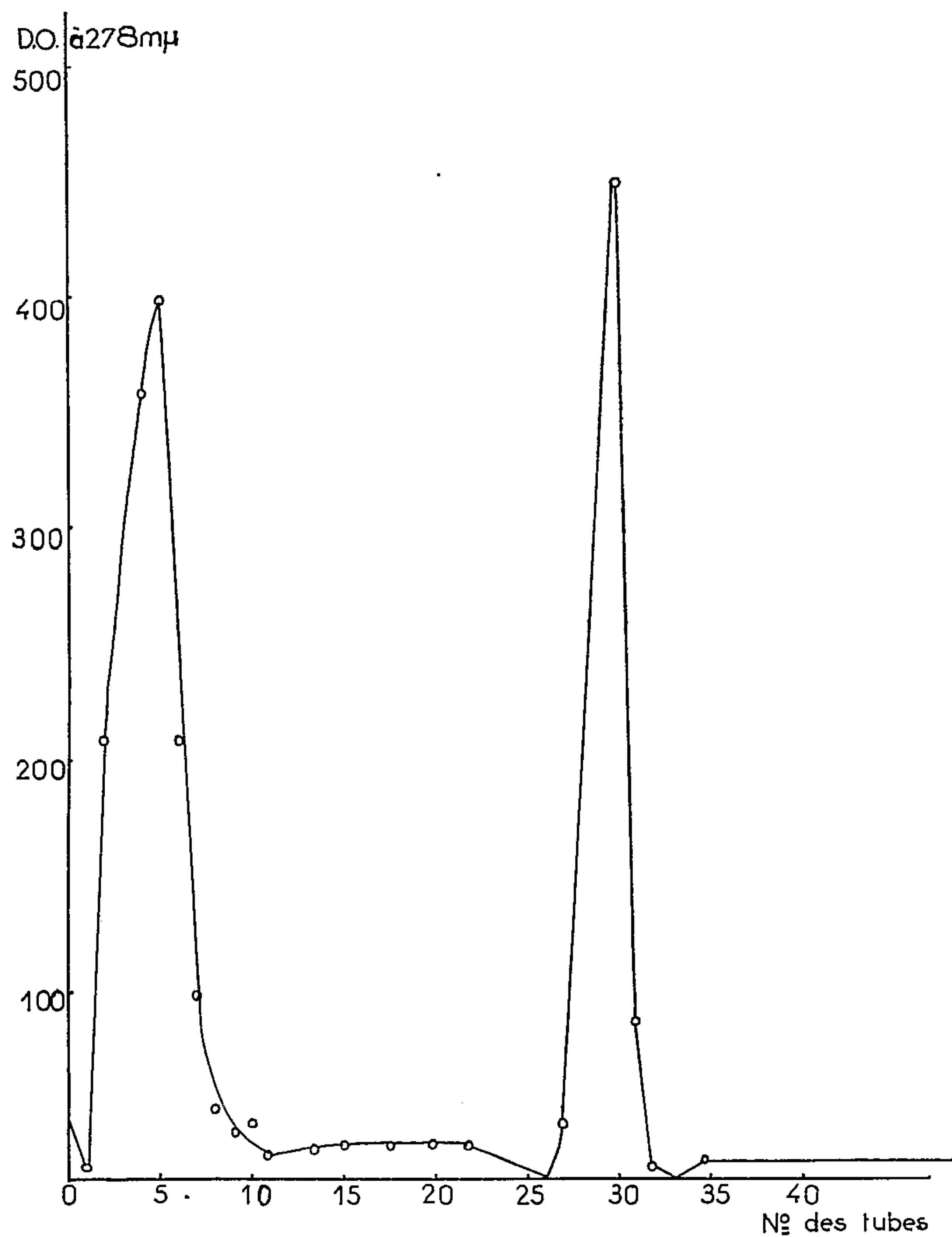
Nous avons déjà montré ([1]), ([2]) que les histones totales du placenta humain sont hétérogènes et qu'elles sont formées par un mélange de plusieurs protéines. Pour les séparer, nous avons employé quelques méthodes : précipitations fractionnées à différents pH, électrophorèse et ultracentrifugation. Toutes ces méthodes ont permis de mettre en évidence deux fractions principales qui ont la propriété de former, selon le pH et d'une manière réversible, des produits d'agrégation. En présence d'un inhibiteur de la protéolyse, comme le difluoroisopropylphosphate, on retrouve les mêmes résultats, ce qui écarte l'hypothèse de la formation de produits de dégradation. Nous avons fractionné des histones totales en les chromatographiant sur une colonne de carboxyméthylcellulose, selon Phillips et Johns ([3]) et nous avons élué par l'acide chlorhydrique à différentes concentrations. Dans la figure ci-dessous, sont consignées les quantités de protéines retrouvées dans HCl N/100 et N/5o.

On constate qu'on ne retrouve que 85 % de la protéine adsorbée sur la colonne. Ceci nous a amenée à chercher la présence de corps susceptibles de modifier les propriétés d'adsorption des histones. En particulier, nous avons recherché les lipides sur l'histone totale et sur les fractions, en colorant par le noir Soudan :

Nous avons obtenu la coloration des lipides avec l'histone totale et avec la fraction soluble dans HCl N/5o.

Pour l'histone totale, on observe par électrophorèse sur papier, qu'une partie des lipides reste sur l'emplacement de la tache de départ et qu'une autre partie se retrouve sur la même tache que la protéine. Avec la fraction soluble HCl N/5o, il n'y a pas de lipides restant sur la tache de départ, tous les lipides présents se superposent à la protéine. Quant à la fraction soluble dans HCl N/100, elle ne contient pas du tout de lipides.

Il ressort de ces expériences que, dans l'histone totale du placenta humain, on trouve deux espèces de lipides : ceux qui migrent avec la fraction soluble dans HCl N/5o et lui sont liés, et ceux qui sont libres, entraînés lors de la solubilisation de l'histone dans HCl N/5 et qui restent sur la colonne de carboxyméthylcellulose. Ils représentent une partie, sinon la totalité, des 15 % qui manquent dans notre bilan de produits retrouvés par élution. La fraction soluble dans HCl N/5o semble bien être une lipoprotéine qui pourrait expliquer certaines propriétés de l'histone totale. La nature de ces lipides reste à déterminer.




Élution de la colonne de carboxyméthylcellulose par HCl N/100 et N/50.
Pourcentages obtenus avec HCl N/100...54 et HCl N/50...30,4.

(*) Séance du 21 décembre 1959.
(1) L. Hirschbein et Y. Khouvine, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 517.
(2) L. Hirschbein, S. De Mende et Y. Khouvine, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 270.
(3) D. M. P. Phillips et E. W. Johns, *Biochem. J.*, 72, 1959, p. 538.

*(École Pratique des Hautes Études et C. N. R. S., Laboratoire de Biochimie des Nucléoprotéines,* 13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

PARASITOLOGIE. — *Cycle évolutif d'un Acanthocéphale parasite de Gerbillidés du genre* Meriones *en Iran.* Note (*) de MM. **Yves J. Golvan** et **Jean Théodoridès**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On connaissait déjà deux cycles évolutifs d'Acanthocéphales parasites de Vertébrés terrestres ayant pour hôtes intermédiaires des Coléoptères : celui de *Macracanthorhynchus hirudinaceus* (Pallas, 1760), parasite du Porc et accessoirement de l'Homme, qui évolue chez des Scarabéides, et celui de *Moniliformis moniliformis* (Bremser, 1811) ([1]), parasite du Rat et également de l'Homme, évoluant chez des Ténébrionides du genre *Blaps*.

Des observations faites dans le Kurdistan iranien à l'automne 1959, nous ont permis d'étudier le cycle complet d'un autre Acanthocéphale : *Moniliformis merionis* Golvan *in litt.*, parasite de Gerbillidés du genre *Meriones* Illiger, 1811, et évoluant également chez des Coléoptères.

*a.* L'adulte est fixé dans la partie antérieure de l'intestin grêle des quatre espèces de Mérions de la région qui sont, par ordre de fréquence d'infestation : *M. persicus* Blanford, *M. libycus erythrourus* Gray, *M. tristrami* Thomas et *M. vinogradovi* Heptner ([2]);

*b.* les œufs (80 sur 40 μ) sont éliminés avec les crottes des Mérions et, comme ceux de tous les Acanthocéphales, n'éclosent pas dans le milieu extérieur. Pour poursuivre leur évolution, ils doivent être ingérés par des Ténébrionides du genre *Blaps* ([3]), commensaux habituels des terriers de ces Mérions.

Le taux d'infestation naturelle des Coléoptères est très élevé : sur 13 *Blaps* examinés, 9 étaient parasités par les larves de l'Acanthocéphale. Celles-ci, dont le nombre peut atteindre et même dépasser la centaine, sont enkystées sur l'intestin, dans l'hémocœle, sur une longueur de 5 mm, englobant la partie inférieure de l'intestin moyen et la partie supérieure de l'intestin postérieur. Elles sont enfermées dans une capsule réactionnelle de tissu conjonctif habituelle chez les Insectes infestés par des larves d'Helminthes. Presque toujours, les Coléoptères présentent simultanément les différents stades évolutifs du parasite, ce qui implique une surinfestation continuelle par des contingents de nouvelles larves.

Ces stades sont les suivants :

1° *Acanthor.* — En forme de toupie à pointe postérieure, 120 μ de long sur 60 μ de large. Partie antérieure portant six crochets larvaires à large lame et quelques épines fines, vestiges de la spinulation de l'embryon. Partie centrale du corps formée d'une masse de noyaux géants prenant fortement le rouge neutre; partie périphérique, peu colorable, ne contenant que de petits grains et pas de noyaux.

2° *Metacanthor.* — Masse ovoïde de 200 μ de long, nettement divisée en trois zones concentriques : une masse nucléée centrale, entourée de l'amorce de la cavité pseudocœlomique, puis paroi du corps, contenant de petits noyaux.

3° *Preacanthella.*— La taille atteint 250 μ. Noyaux géants centraux répartis en trois groupes disposés d'arrière en avant : un groupe apical, un groupe médian et un groupe postérieur. Entre le groupe apical et le groupe médian ébauche du proboscis, portant déjà une série de nodules qui donneront naissance aux crochets définitifs. Cuticule portant encore les six crochets larvaires et quelques épines embryonnaires.

4° *Acanthella.* — Larve beaucoup plus grande et plus allongée (500 sur 180 μ). Noyaux géants disséminés dans tout le corps sauf ceux du groupe apical qui forment une couronne à la base de l'ébauche du proboscis. Sacs ligamentaires nettement individualisés sous forme d'un trousseau fibreux unissant l'apex du proboscis à l'extrémité postérieure de la larve et contenant les ébauches génitales.

5° *Juvénile.* — Stade infestant. Masse presque sphérique (400 sur 300 μ) occupant à peine le quart du volume du kyste. Proboscis invaginé. Réceptacle contenant un volumineux ganglion cérébroïde, fortement coloré par le rouge neutre. Lemnisci bien formés contenant quelques noyaux géants. Sexe de la larve facilement reconnaissable, testicules très chromophiles, ovoïdes, placés un peu au-dessus de l'extrémité postérieure du corps. Ovaire en grappe, au centre du corps. Pseudométamérisation de la cuticule bien visible dans la partie postérieure du tronc.

Dans l'eau distillée et en exerçant une légère pression sur la lamelle, il est possible d'obtenir l'évagination complète du proboscis et d'étudier les crochets qu'il porte (14 files de neuf crochets chacune).

Nous avons noté qu'en règle générale, les kystes ne contenaient qu'une seule larve. Cependant certain d'entre eux en renfermaient deux, voire trois, pouvant être, soit au même stade évolutif, soit à des stades différents. L'étude des cas de parasitisme naturel des Mérions a été complétée par l'infestation expérimentale positive du Rat blanc (ingestion de juvéniles récoltés chez les *Blaps* des terriers).

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) Il existe probablement une confusion entre deux espèces de *Moniliformis*, l'une parasite de Rongeurs sauvages, évoluant chez des *Blaps* et l'autre, parasite du Rat, évoluant chez des Blattes (*cf.* Y. J. Golvan, *Prem. Symp. Specif. parasit. Parasit. Vertébrés*, Neuchâtel, 1957, p. 244-254).

(2) L'adulte sera ultérieurement décrit par l'un de nous.

(3) Ces *Blaps* seront confiés à un spécialiste en vue d'une détermination précise.

(*Institut Pasteur de l'Iran et Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés de la Faculté des Sciences de Paris.*)

MICROBIOLOGIE. — *Croissance linéaire chez* E. coli *soumis à l'action du p-aminophénylsulfamide.* Note (*) de MM. **André Lamensans** et **Aldo Fari**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Introduit dans des cultures de *E. coli* en voie de croissance exponentielle, le *p*-aminophénylsulfamide provoque immédiatement une croissance linéaire et des perturbations dans les conditions d'apparition de la β-galactosidase induite.

Au cours de nos recherches sur les rapports entre les antibiotiques et l'immunité ([1]), nous avions remarqué incidemment des anomalies dans la forme de la courbe de croissance de *E. coli* soumis à l'action du *p*-aminophénylsulfamide (1162 F). Nous avons été ainsi amenés à étudier de plus près les modalités de ce phénomène.

Ce travail se rapporte à l'action du 1162 F introduit dans des cultures de *E. coli* en voie de croissance exponentielle.

1. Densité optique. — *Technique.* — La souche ML 30 de *E. coli* est cultivée dans un milieu synthétique (milieu 63 de Monod), additionné de 3 g par litre de glucose. Les fioles de culture sont agitées, dans un bain-marie à 37°.

Des concentrations très variables de 1162 F (M/344 à M/17,2) et de bactéries (3 à 40 millions par ml) ont donné des résultats comparables.

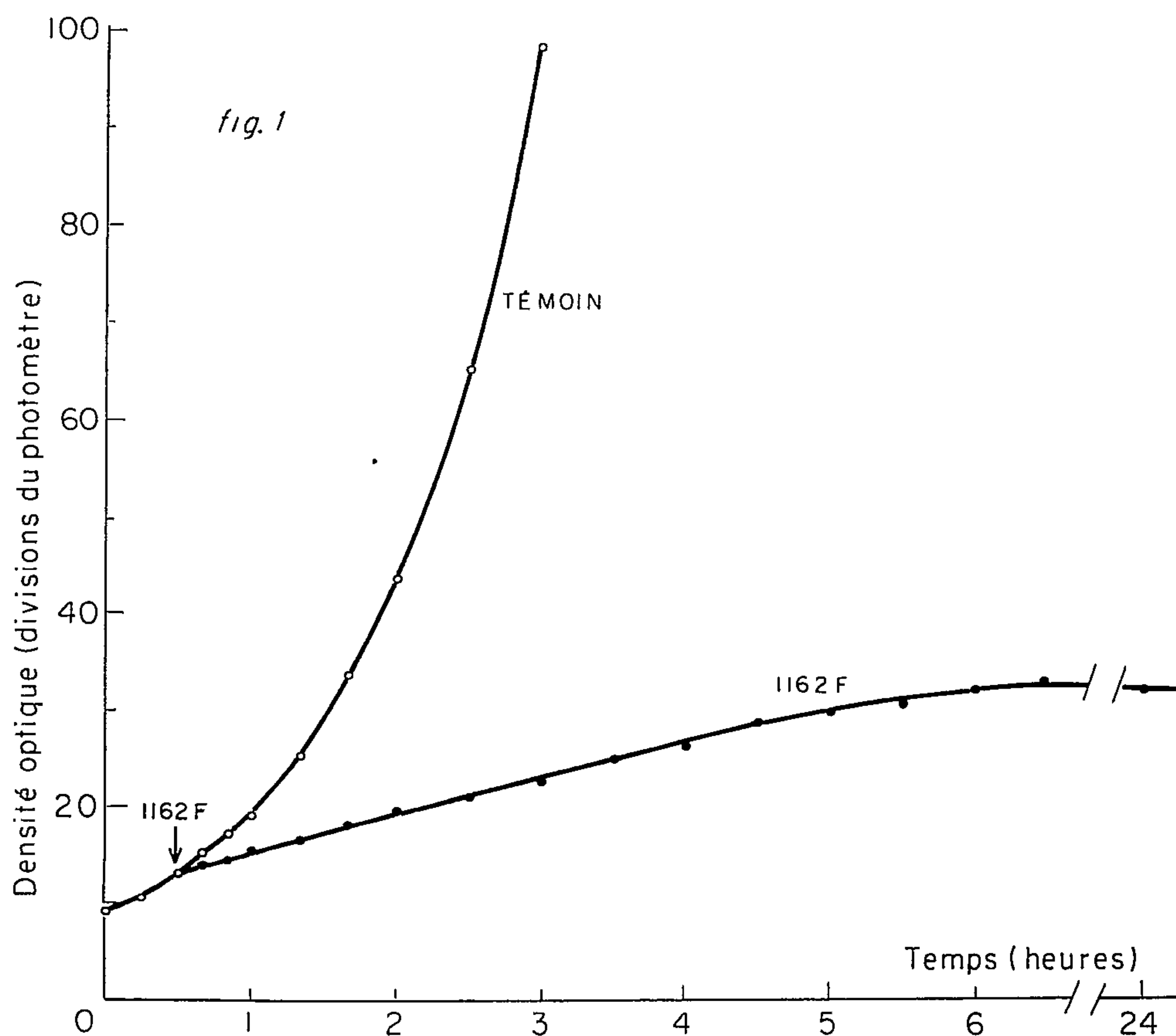
*Résultats.* — Dans une culture de *E. coli* en voie de croissance exponentielle, la croissance devient *linéaire* à partir de l'addition du 1162 F, c'est-à-dire que l'accroissement de la densité optique en fonction du temps se traduit graphiquement par une droite (*fig.* 1). Après un certain temps (6 h sur la figure), la croissance s'arrête complètement. Dans les cultures témoins ne contenant pas de 1162 F, l'accroissement de la densité optique en fonction du temps reste représenté par la courbe exponentielle classique. Nous avons vérifié que cette action du 1162 F peut être antagonisée par l'acide *p*-aminobenzoïque.

2. Nombre de germes viables. — *Technique.* — Chacun des prélèvements de germes effectués est dilué dans de l'eau physiologique stérile, de manière à obtenir des suspensions contenant de 100 à 300 bactéries/ml. A l'aide de ces suspensions, on ensemence des boîtes de Pétri contenant de la gélose ordinaire. La numération des colonies est effectuée après une incubation de 18 h à 37°.

*Résultats.* — A partir de l'addition du 1162 F, les bactéries demeurent un certain temps (20 à 30 mn) sans se multiplier, mais elles grossissent. Puis, le nombre de germes par millilitre augmente, mais d'une manière linéaire par rapport au temps, les dimensions des bactéries (évaluées d'après le rapport densité optique/nombre de germes) demeurant supérieures à celles des germes normaux.

3. Induction de la β-galactosidase. — La croissance linéaire observée ci-dessus nous a conduits à étudier l'action du 1162 F sur la synthèse de la β-galactosidase induite.

L'addition de β-thiométhylgalactoside (TMG) à une culture témoin induit la synthèse de β-galactosidase. En présence de 1162 F, les bactéries demeurent un certain temps sans produire de β-galactosidase active; par la




suite, l'activité β-galactosidasique apparaît mais le taux différentiel de synthèse de l'enzyme est très inférieur à celui qu'on observe dans la culture témoin.

4. Délai d'action du 1162 F. — Les expériences rapportées ci-dessus montrent que l'action du 1162 F sur des cultures de *E. coli* en voie de croissance exponentielle débute *immédiatement* après son addition. Ce fait semble en contradiction avec la notion classique selon laquelle « un nombre minimum de divisions microbiennes (en présence du 1162 F) est nécessaire pour que le sulfanilamide agisse » ([2]). Cependant, dès 1941, A. Lwoff, F. Nitti et Mme J. Tréfouël ([3]) avaient montré que, dans le cas de *Proteus vulgaris*, la deuxième division bactérienne effectuée en présence du 1162 F, est déjà affectée par celui-ci.

CONCLUSION. — L'addition de 1162 F à des cultures de *E. coli* en voie de croissance exponentielle provoque une croissance linéaire, phénomène observé dans le cas des analogues d'amino-acides (4) ou d'acides aminés eux-mêmes (5). Des travaux sont actuellement en cours afin de déterminer si les protéines synthétisées en présence de 1162 F sont anormales, comme les conditions d'apparition de la β-galactosidase active le suggèrent.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) A. FARI et A. LAMENSANS, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1572.

(2) L. K. WOLFF et H. W. JULIUS, *Ann. Inst. Pasteur*, 62, 1939, p. 616.

(3) A. LWOFF, F. NITTI et Mme J. TRÉFOUËL, *Ann. Inst. Pasteur*, 67, 1941, p. 173.

(4) R. MUNIER et G. N. COHEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 592.

(5) G. N. COHEN, *Ann. Inst. Pasteur*, 94, 1958, p. 1.

VIROLOGIE. — *Inhibition de la multiplication de* poliovirus hominis *dans les cellules* KB, *préalablement infectées par* myxovirus parainfluenzae *type III* (*souche* EA 102). Note (*) de MM. **Charles Chany**, **Philippe Daniel** et **Pierre Lépine**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'infection préalable d'un système cellulaire par un *Myxovirus* inhibe la multiplication d'un autre virus (*Poliovirus hominis*) bien que la fixation soit la même dans les cellules normales, dans les cellules infectées à l'état aigu et dans celles infectées à l'état chronique. Cette inhibition porte sur la phase de multiplication. On peut supposer qu'elle est liée à l'interferon.

Au cours d'investigations sur le rôle épidémiologique de *Myxovirus parainfluenzæ III* ([1]), des phénomènes d'inhibition de la multiplication virale et de l'effet cytopathogène ont été observés lorsque l'inoculum initial dépassait 10 000 unités infectieuses/ml.

Comme les techniques employées n'ont pas pu mettre en évidence des particules non infectieuses interférant avec des particules infectieuses suivant le mécanisme décrit par von Magnus, on pourrait se demander si le phénomène d'inhibition observé ne serait pas en rapport avec une substance sécrétée par les cellules sous l'effet du virus. Récemment un tel produit a été caractérisé par Isaacs et Lindenmann ([2]) sous le nom d'interferon dans la membrane chorioallantoïque d'œufs inoculés avec *Myxovirus influenzæ* inactivé. Ailleurs, Lwoff et coll. ([3]) ont insisté sur l'intérêt d'un cycle unique de multiplication virale, un tel système renseignant sur les différentes phases de multiplication virale dans une population cellulaire. Il a été démontré ainsi, *in vitro* et *in vivo*, par Lwoff, Tournier et Carteaud ([4]), qu'une température élevée et un pH acide ont une action inhibitrice sur la multiplication de *Poliovirus* type II.

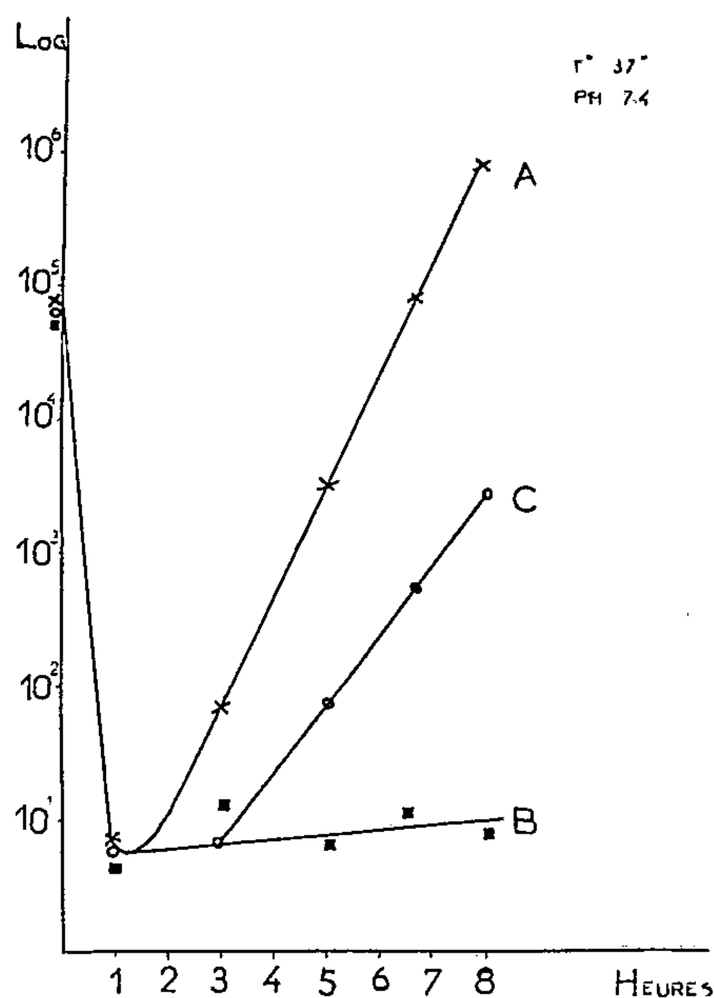
Pour étudier les phénomènes d'inhibition observés dans les cellules KB infectées par la souche EA 102 de *Myxovirus parainfluenzæ* type III, le système suivant a été établi :

1° une souche de cellules normales a été utilisée comme témoin (système A);

2° une culture de cellules KB normales (système B) est infectée 48 h avant l'expérience avec environ 10 000 doses infectantes de *Myxovirus parainfluenzæ* III par millilitre, produisant des lésions cytopathogènes maximales après 48 h. Au moment de l'expérience, environ 75 à 80 % de la population cellulaire présente les lésions syncytiales caractéristiques;

3° une souche de cellules KB (système C) chroniquement infectées par *Myxovirus*. Ces cellules (infectées depuis 10 mois et après 30 passages) supportent la multiplication sans lésions apparentes ou avec des lésions très limitées. Il convient de noter toutefois que la production d'acide lactique dans ces cellules KB chroniquement infectées est plus intense que la production d'acide lactique des cellules KB normales.

Ces trois types de cellules sont cultivées sur la moitié environ de la face plane d'une bouteille de 250 ml. Au moment de l'expérience une souche de *Poliovirus* est introduite dans les trois cultures. Cette souche est titrée avant l'introduction, et après 20 mn la quantité absorbée est calculée. La culture est lavée trois fois, et entretenue en présence de 20 ml de milieu de culture ajusté à pH 7,4, les cultures étant divisées en autant de surfaces égales que de points à étudier. Toute l'expérience a lieu à 37°.




Courbes de multiplication de *Poliovirus hominis II* sur A, cellules KB normales; B, cellules KB infectées 48 h avant par le *Myxovirus parainfluenzæ III*; C, cellules KB chroniquement infectées par le *Myxovirus parainfluenzæ III*.

A intervalles réguliers, les cellules sont prélevées après raclage, pipetées avec 1 ml de surnageant, broyées dans un broyeur de Potter maintenu dans la glace, et le *Poliovirus* titré en présence d'immunsérum *parainfluenzæ III*. Dans des conditions de pH et de température constantes (*voir* graphique), on note que la quantité de virus fixé sur les cellules est sensiblement identique dans les trois systèmes, bien que, dans le système B, 75 à 80 % des cellules aient été englobées dans le syncytium. Il convient de noter que ces dernières peuvent présenter des lésions cytopathogènes caractéristiques du *Poliovirus* rappelant, en tout point, les lésions produites sur les cellules isolées.

L'inhibition due au *Poliovirus* porte essentiellement sur la période de multiplication. Cette inhibition est plus intense dans le système B que dans le système C, probablement en raison du pourcentage élevé des cellules infectées dans le système B contre un pourcentage faible de cellules infectées dans le système C. Par ailleurs, cette inhibition tend à disparaître avec les cycles suivants dans le système C, mais s'accentue dans le système B.

*Discussion.* — Les expériences décrites ci-dessus démontrent que la multiplication de *Poliovirus hominis II* est inhibée dans les cellules préalablement infectées par *Myxovirus parainfluenzæ III* (souche EA 102). Elles démontrent également que les cellules infectées par un virus peuvent encore en fixer un second et qu'elles peuvent présenter simultanément des lésions cytopathogènes caractéristiques du *parainfluenzæ* et des entérovirus. L'inhibition porte sur la phase de latence et sur la phase de multiplication du *Poliovirus*.

Pendant la progression de cette étude et indépendamment, Ho et Enders (5) ont observé que certaines souches de *Poliovirus* peuvent provoquer la formation de substances inhibitrices dans les cellules infectées vis-à-vis des souches normales de virus. De même Henle (6) rapporte la présence de substances inhibitrices dans les cellules chroniquement infectées par *Myxovirus multiformis*. Dans les deux cas, les caractéristiques de la substance sécrétée par la cellule rappellent l'interferon. On peut donc supposer, bien que ce ne soit pas démontré, que l'inhibition de la multiplication de *Poliovirus* dans les systèmes B et C est en rapport avec la production d'une substance comparable à l'interferon dans les cellules.

Ces faits ainsi observés doivent être pris en considération dans les études *in vitro* (*Myxovirus parainfluenzæ* simien étant un virus fréquemment latent dans les reins de singe) (M. K. Cook) (7). On peut également supposer avec Ho et Enders que ce phénomène joue un certain rôle *in vivo* au cours des infections multiples (8).

(*) Séance du 21 décembre 1959.
(1) *Bull. Acad. nat. Méd.*, 143, 1959, p. 106-110.
(2) *Proc. roy. Soc. B.*, 147, 1957, p. 258-267.
(3) *Bact. Rev.*, 23, 1959, p. 109.
(4) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1876.
(5) *Proc. nat. Acad. Sc.*, 45, 1959, p. 385-389.
(6) *J. exp. Méd.*, 110, 1959, p. 528.
(7) Communication personnelle.
(8) Ce travail a été réalisé, dans le cadre d'un programme de recherches sur l'infection cellulaire par les virus, grâce à une subvention de European Research Office, U. S. Department of The Army, contrat n° DA-91-591-EUC-1069.

IMMUNOLOGIE. — *Communauté antigénique entre ribonucléoprotéines d'origines diverses.* Note (*) de MM. **Jacques Panijel** et **Emanoil Barbu**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les ribosomes préparés à partir de tissus animaux ou d'infusoires réagissent avec les immunsérums obtenus par immunisation à l'aide de ribosomes d'origine bactérienne. La spécificité et la signification de ces réactions sont discutées.

Dans une publication précédente [1], nous avons montré que les antisérums obtenus par immunisation des lapins contre des préparations de particules ribonucléoprotéiques ou « ribosomes » extraites de bactéries, réagissent non seulement avec les ribosomes qui ont servi à la préparation de l'antisérum, mais également avec les ribosomes d'autres bactéries.

Nous montrons ici, que ce type de réaction présente un caractère très général. Nous avons, en effet, préparé des ribosomes à partir de tissus animaux (foie de lapin, foie de rat, rein de rat) ou d'infusoires (*Tetrahymena pyriformis* W) et observé des réactions caractéristiques avec des antisérums obtenus par immunisation à l'aide des ribosomes bactériens.

Cette étude a été effectuée, comme précédemment [1], par la méthode qualitative du test de l'anneau, ainsi que par la méthode quantitative fondée sur le dosage de l'acide ribonucléique (ARN) retrouvé dans le précipité spécifique.

1. Préparation des ribosomes. — A. Les ribosomes d'origine bactérienne ont été préparés dans les conditions déjà décrites [1].

B. Les ribosomes d'origine animale ou de *Tetrahymena pyriformis* ont été préparés par une technique inspirée de celle de Takanami [2]. Cette méthode, sur laquelle nous reviendrons en détail, permet d'obtenir les ribosomes par précipitation finale, à la streptomycine, soit directement dans le surnageant (« ribosomes libres ») résultant de la sédimentation successive des noyaux, des mitochondries et des structures du type « microsomes », soit à partir de ces « microsomes », par traitement au désoxycholate (ribosomes de l'ergastoplasme).

2. Résultats. — A. *Méthode qualitative.* — Tous les immunsérums utilisés (sérums de lapins antiribosomes de *E. coli* B, *E. coli* K 12, streptocoque D, streptocoque $A_{23}$, streptocoque $A_{18}$, staphylocoque) donnent en moins de 10 mn des réactions positives très nettes avec les ribosomes homologues ainsi qu'avec les ribosomes d'origine animale et de *Tetrahymena pyriformis.* Les sérums normaux ne donnent aucune réaction [3] dans les mêmes conditions.

B. *Méthode quantitative.* — Les tableaux I et II indiquent les pourcentages d'ARN retrouvés dans les précipités spécifiques lorsque les préparations de ribosomes sont mises, en concentration variable, en contact avec 1 ml d'immusérum.

On voit que, dans le cas des ribosomes d'origine animale, des précipités spécifiques ont été obtenus, qui contiennent des quantités d'ARN comparables à celles observées avec les ribosomes bactériens hétérologues. L'immunsérum 57 [antiribosomes de *E. coli* K 12 ([4])] présente un taux d'anticorps très supérieur à celui de l'immunsérum 42 (antistreptocoque $A_{18}$) : cette différence se traduit par des pourcentages de précipitation plus importants, aussi bien pour les antigènes homologues que pour les antigènes hétérologues, que ces derniers soient d'origine bactérienne ou d'origine animale.

TABLEAU I.

*Sérum 57 antiribosomes de* E. Coli K 12 :
*% d'ARN précipité avec les différents ribosomes.*

| µg de ARN présents dans le mélange pour 1 ml de sérum | 75. | 150. | 300. | 600. | 1200. | 2400. | 4800. | 9600. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *E. coli* K 12 | - | 92 | 91 | 88 | - | 80 | 67 | 35 |
| *E. coli* B | - | 90 | 89 | 80 | 84 | 77 | 63 | 24 |
| *P. æruginosa* | - | 83 | 76 | 69 | 55 | 30 | 10 | 2 |
| Streptocoque D | - | 78 | 76 | 68 | 39 | 22 | 10 | - |
| Foie de Lapin | 84 | 79 | 69 | 51 | 30 | 8 | - | - |
| *Staphylococcus aureus* | 77 | 75 | 68 | 48 | 26 | 12 | 5 | - |
| Streptocoque $A_{23}$ | - | 72 | 67 | 48 | 27 | 12 | 6 | 2 |
| Foie de Rat | 68 | 62 | 50 | 28 | 9 | - | - | - |
| Rein de Rat | 70 | 55 | 35 | 15 | - | - | - | - |
| *Sarcina lutea* | - | 48 | 48 | 42 | 17 | - | - | - |

TABLEAU II.

*Sérum 42 antiribosomes de streptocoque* $A_{18}$ :
*% d'ARN précipité avec les différents ribosomes.*

| µg de ARN présents dans le mélange pour 1 ml de sérum | 75. | 150. | 300. | 600. | 1200. | 2400. | 4800. | 9600. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Streptocoque $A_{18}$ | - | 78 | 68 | 60 | 48 | 33 | 14 | 10 |
| » D | 80 | 71 | 50 | 37 | - | 12 | - | - |
| *Sarcina lutea* | 44 | 42 | 38 | 30 | 10 | 8 | - | - |
| Foie de Lapin | 43 | 35 | 30 | 6 | - | - | - | - |
| » de Rat | 40 | 35 | 30 | 5 | - | - | - | - |
| Rein de Rat | 36 | 28 | 22 | 6 | - | - | - | - |

3. MICROSOMES ET RIBOSOMES. — On sait que les ribosomes d'origine bactérienne se trouvent à l'état libre dans le cytoplasme tandis que les ribosomes d'origine animale seraient, pour la plus grande part, inclus dans les structures ergastoplasmiques visibles au microscope électronique. Ces structures, après broyage des cellules et centrifugation différentielle, sédimentent sous forme d'éléments souvent dénommés « microsomes » à partir desquels il est possible d'obtenir les ribosomes par traitement au désoxycholate ([5]). On pouvait donc se demander si les immunsérums antiribosomes réagiraient indifféremment, soit avec les microsomes proprement dits, soit avec les ribosomes préparés à partir de ces derniers par traitement au désoxycholate.

La méthode qualitative permet d'observer, selon la concentration en antigène, soit un anneau très faible, soit l'absence de tout anneau dans le cas de la préparation de « microsomes », tandis qu'on observe un anneau très net avec les mêmes concentrations de « ribosomes » obtenus par traitement au désoxycholate.

La méthode quantitative a été appliquée au cas du foie de lapin. Les résultats sont les suivants : Pour un échantillon d'antigène contenant 100 μg de ARN, 1 ml d'immunsérum 57 antiribosomes de *E. coli* K 12 précipite moins de 7 % de ARN de la fraction microsomes, tandis que les ribosomes préparés à partir de cette dernière, donnent dans les mêmes conditions des précipités spécifiques contenant jusqu'à 44 % de l'ARN mis en œuvre.

Discussion et conclusion. — Ces résultats qui confirment et étendent ceux que nous avons précédemment obtenus permettent de penser que les ribosomes, quelle que soit leur origine, présentent une certaine communauté de motifs antigéniques. Les expériences de diffusion en gélose, qui feront l'objet d'une publication ultérieure, montrent, d'ailleurs, qu'il existe au moins une et parfois deux lignes communes entre les diverses préparations de ribosomes.

Mais, en outre, ces résultats suggèrent deux séries de remarques. En premier lieu, ce type d'expériences peut permettre d'apporter une réponse à la question de savoir s'il existe une communauté d'organisation entre les ribosomes et les virus ribonucléoprotéiques : en ce cas, ces virus devraient pouvoir réagir avec les immunsérums antiribosomes. En second lieu, le fait que des animaux, immunisés contre des ribosomes d'origine exogène, présentent dans leur sérum des anticorps capables de réagir avec leurs propres ribosomes, conduit à se demander si ces anticorps ne seraient pas ainsi susceptibles, dans une certaine mesure, de jouer le rôle de véritables autoanticorps.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) E. Barbu, J. Panijel, P. Cayeux et R. Wahl, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 338.

(2) M. Takanami, *J. Histo. and Cyto.*, 7, 1959, p. 126.

(3) Toutefois nous avons observé avec certains sérums normaux, de lapin ou d'autres animaux, des réactions tardives et d'aspect très différent sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement.

(4) Il s'agit de la souche *E. coli* K 12 β-galactosidase constitutive n° 3 300 collection J. Monod.

(5) J. W. Littlefield, E. B. Keller, J. Gross et P. C. Zamecnik, *J. Biol. Chem.*, 217, 1955, p. 111.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

IMMUNOLOGIE. — *Absence, chez le Bœuf, d'une phase d'hypersensibilité au virus aphteux, au cours de l'immunisation antiaphteuse post-vaccinale.* Note (*) de MM. **Félix Lucam** et **Maurice Fedida**, présentée par M. Gaston Ramon.

L'hypothèse a été émise, que l'administration de vaccin antiaphteux ferait apparaître, chez le Bœuf, avant l'immunité, une « phase d'hypersensibilité » à l'égard du virus, appelée encore « phase négative de l'immunisation ». Ainsi s'expliqueraient les cas de la maladie survenant parfois dans les 8 à 10 jours qui suivent la vaccination, lorsque celle-ci est faite dans une région infectée.

S'il en était ainsi, l'animal rendu « hypersensible » devrait contracter la maladie par l'inoculation d'une quantité de virus, moindre que celle qui est nécessaire pour la provoquer chez l'animal témoin. En conséquence, le titre de virulence d'un virus donné, mesuré sur le premier, devrait être plus grand que s'il est mesuré sur le second.

L'expérience suivante est donc réalisée.

Des groupes de quatre bœufs sont vaccinés, dans les conditions d'utilisation pratique, avec divers vaccins monovalents des types O, A, C, de préparation industrielle. Dans les trois semaines qui suivent la vaccination, le titrage du virus correspondant à chaque type de vaccin est effectué à l'aide de ces groupes, à des intervalles de 48 à 72 h pour les 15 premiers jours. Un intervalle plus petit est difficilement utilisable, en raison de la durée même des opérations de titrage.

Le titre du virus est mesuré, selon la méthode W. M. Henderson [1] en une seule opération, sur tous les groupes d'animaux correspondant à un même vaccin, en même temps que sur un groupe de quatre animaux témoins, de façon à utiliser, dans les mêmes conditions, les mêmes dilutions virulentes.

Les résultats de cette expérience sont donnés dans les tableaux I, II, III, IV.

Tableau I.

*Vaccin monovalent* A n° 373 (5 ml; voie sous-cutanée).

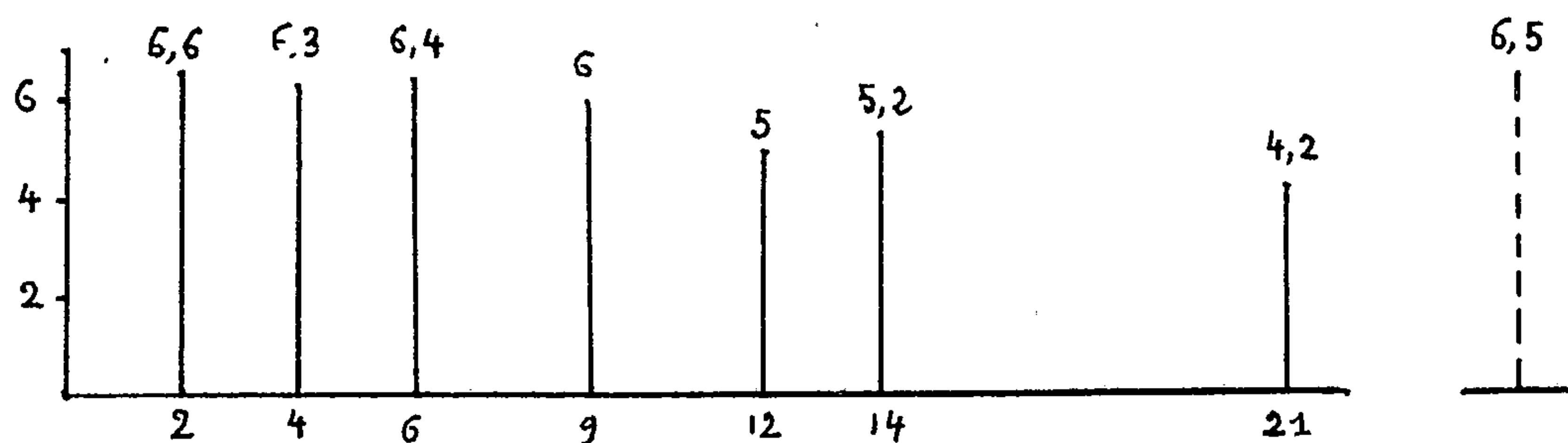


TABLEAU II.

*Vaccin monovalent saponiné* C n° 3 (3,3 ml; voie sous-cutanée).

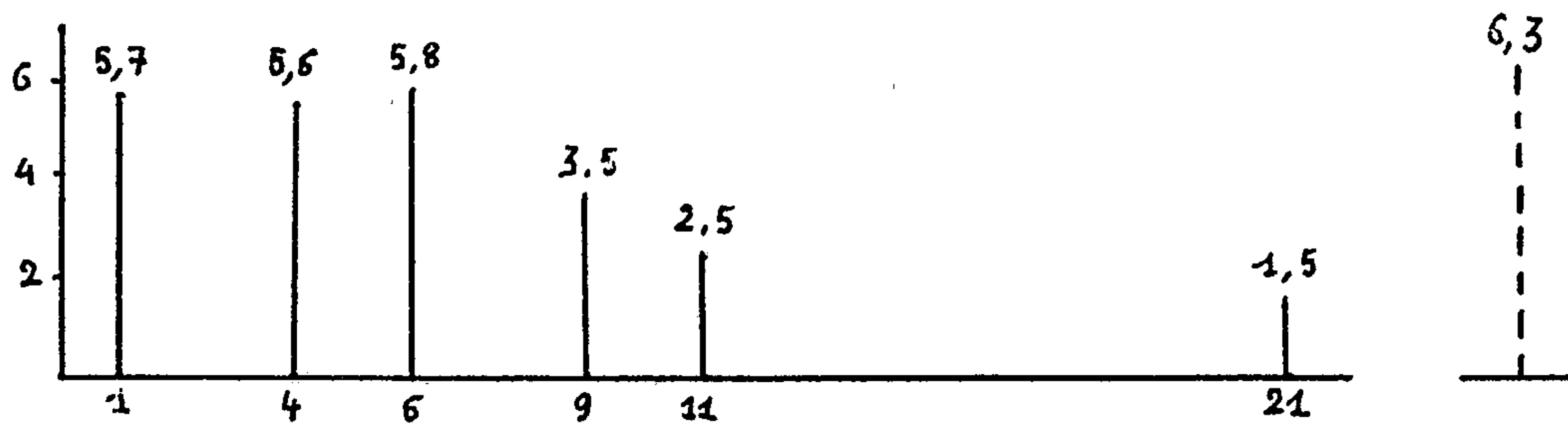



TABLEAU III.

*Vaccin monovalent saponiné* O n° 4 (3,3 ml; voie sous-cutanée)

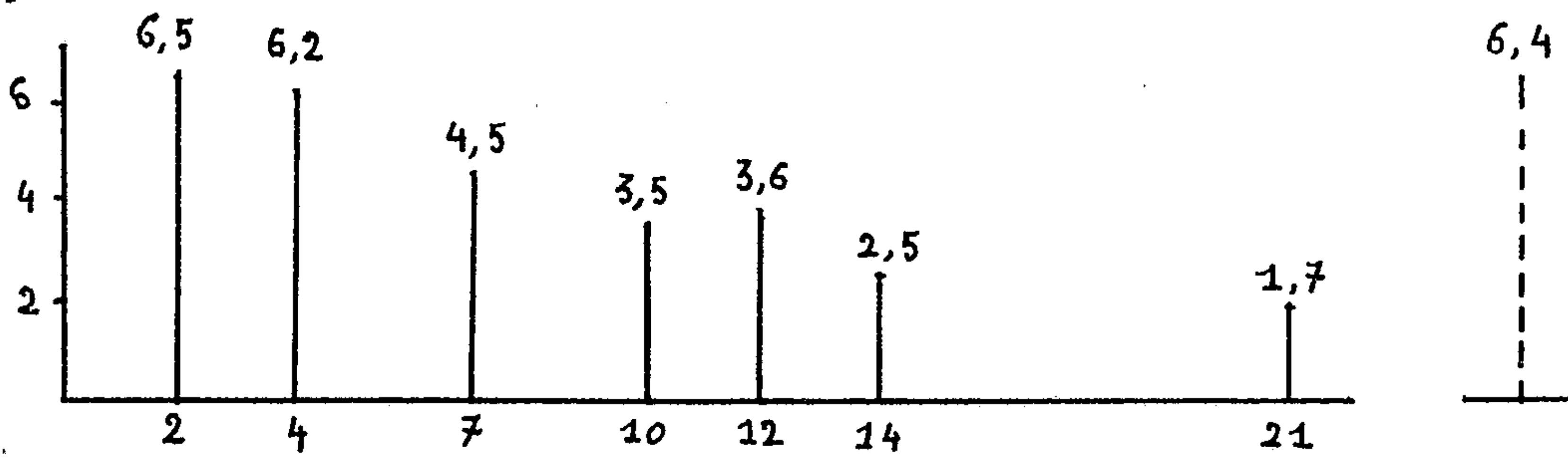
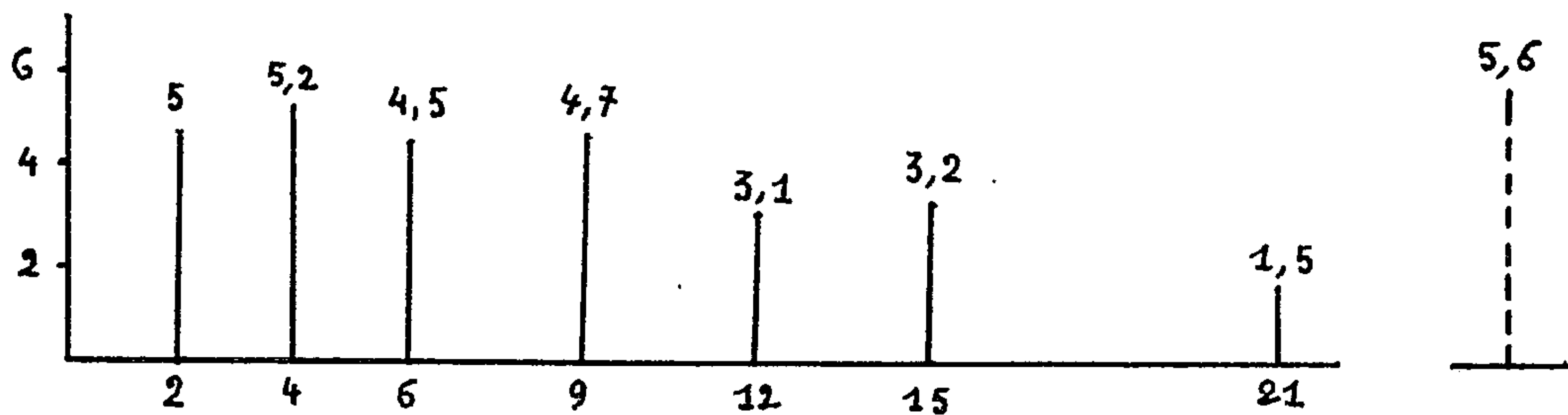



TABLEAU IV.

*Vaccin monovalent saponiné* A n° 43 (3,3 ml; voie sous-cutanée).




Pour les quatre tableaux :

Abscisses : Nombre de jours après la vaccination;

Ordonnées : ———— logarithme du titre du virus sur animaux vaccinés;

------------ logarithme du titre du virus sur animaux témoins.

Ces tableaux montrent qu'à aucun moment, dans les jours qui suivent la vaccination, le titre du virus, mesuré sur les bœufs vaccinés, n'est supérieur au titre du même virus mesuré sur témoins. Les deux valeurs les plus grandes du premier ($10^{6,6}$ et $10^{6,5}$), relevées dans les tableaux I et III au deuxième jour, ne donnent, en effet, avec les valeurs correspondantes

du second ($10^{6,5}$ et $10^{6,4}$), qu'une différence sans signification, parce que nettement inférieure à l'écart standard qui s'établit pour chaque groupe d'animaux à $10^{\pm 0,3}$.

*Conclusion.* — La vaccination antiaphteuse chez le Bœuf ne provoque, dans les jours qui suivent l'administration du vaccin et avant l'installation de l'immunité, aucun phénomène « d'hypersensibilité » au virus aphteux. L'hypothèse d'une « phase négative » dans l'immunisation antiaphteuse ne peut donc être retenue.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) W. M. HENDERSON, *Agricultural Research Council Report*, Series n° 8, Research Institute, Pirbright, Surrey, England, 1949 (*Thèse*, University Edimbourg, 1945).

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Métabolisme de poussières de quartz après injection intraveineuse chez le Lapin suivi à l'aide du radio-silicium* $^{31}Si$. Note de MM. **René Michon** et **Marius Chemla**, présentée par M. Léon Binet.

Les poussières de quartz ne sont pas éliminées par l'organisme; le poumon retient les gros grains alors que les grains moyens et fins sont retrouvés en grande partie dans le foie. La bile et l'urine ne contiennent jamais de silice. Les grains les plus fins apparaissent disséminés dans tout l'organisme.

Dans des travaux antérieurs (1), (2), l'un de nous, avec P. Süe a montré que des grains de silice injectés chez le Lapin par voie intraveineuse restaient fixés dans certains organes, principalement dans les poumons et le foie.

Nous nous sommes proposés de préciser le comportement de ces poussières de silice, cristallisée en quartz, en fonction de la grosseur des grains et en fonction du temps de séjour dans l'organisme.

Cette étude a été effectuée en utilisant comme indicateur le radio-silicium $^{31}Si$ de période 2,62 h, qui est obtenu par irradiation de $SiO_2$ à la pile atomique de Châtillon de flux de $2.10^{11}$ neutrons/cm$^2$/s.

*Préparation des suspensions.* — A partir de quartz broyé très finement, tamisé de façon à en éliminer les grains de diamètre supérieur à 35 μ, et ensuite irradié à la pile, un fractionnement par des sédimentations successives discontinues dans de l'eau physiologique permet d'obtenir trois types de suspension de poussières de quartz :

— la première, dite de gros grains, comprend essentiellement des poussières de diamètre compris entre 3 et 20 μ;

— la seconde, dite de grains moyens, dont les diamètres sont compris entre 1 et 3 μ;

— enfin la troisième suspension, dite de grains fins, avec des diamètres égaux ou inférieurs à 1 μ.

En réalité, une suspension donnée contient toujours une proportion de grains de diamètre très différent du diamètre moyen indiqué.

*Mode opératoire.* — Ces suspensions dans l'eau physiologique sont injectées dans la veine marginale de l'oreille du lapin. Puis, après un temps de séjour variable de 30 mn à 4 h 20 mn, l'animal est sacrifié (la période de décroissance de $^{31}Si$ ne permettait pas des temps de séjour plus longs). Les organes essentiels sont prélevés et un fragment de chaque en est séparé, pesé et calciné. Les radioactivités des cendres sont mesurées au compteur et comparées à celles d'étalons correspondant à une quantité de quartz connue. La teneur en silicium des organes en est déduite.

La décroissance de la radioactivité dans chaque organe a été suivie de façon à être certain qu'il n'y a pas eu concentration d'une impureté dans l'un d'eux.

Dans des expériences de contrôle, nous avons suivi la période de décroissance du quartz irradié afin de vérifier sa pureté radiochimique; nous avons ainsi observé que la participation des impuretées radioactives, par rapport au $^{31}Si$ est inférieure à 5 % dans les conditions les plus défavorables, donc négligeable.

Les résultats ainsi obtenus sont portés sur le tableau ci-après et permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° à partir des suspensions de « gros grains », le quartz se retrouve fixé presque exclusivement dans les poumons. Cependant, dans l'un de nos essais, une proportion importante de silice était présente dans le foie, mais l'analyse microphotographique de la suspension utilisée a révélé la présence d'une assez grande quantité de grains fins.

D'autre part, la répartition de la silice ne se modifie que peu en fonction du temps de séjour dans l'organisme, dans les limites de nos expériences.

2° à partir des suspensions de « grains moyens », le quartz se retrouve retenu en grande partie dans le foie, tandis que les poumons retiennent environ 10 % de la quantité initialement injectée;

3° à partir des suspensions de « grains fins », la silice est principalement retrouvée dans le foie, les quantités retrouvées dans les autres organes sont minimes.

| Expériences. | | Dose injectée (mg). | Temps de séjour. | Silice en pourcentage. Foie. | Poumons. | Reins. | Rate. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gros grains. | n° 3 *bis*. | 25 | 30 mn | 3,62 | 62,5 | 0,32 | 0,05 |
| | 3.... | 39 | 3 h 30 » | 40 | 50 | 0,7 | 1 |
| | 24.... | 8,2 | 30 » | 1,06 | 72 | 0,7 | 0,1 |
| | 25.... | 8,3 | 3 h 30 » | 2,75 | 63 | 0,43 | 0,55 |
| Grains moyens. | n° 34.... | 10,2 | 15 » | 36 | 13 | 0,8 | 1,8 |
| | 4.... | 7,1 | 30 » | 62,5 | 9,75 | 1,04 | 0,82 |
| | 6.... | 52,2 | 3 h 30 » | 67 | 8,16 | 1,1 | 2,7 |
| | 14.... | 12,25 | 3 h 30 » | 39,7 | 8,8 | 0,29 | 0,27 |
| | 35.... | 10,2 | 4 h | 55 | 2,8 | 0 | 4,3 |
| Grains fins. | C... | 5,9 | 30 » | 41,2 | 0,82 | 0 | 2,4 |
| | n° 27.... | 2,3 | 40 » | 35 | 1,45 | 0 | 1,72 |
| | 36.... | 9,1 | 40 » | 48 | 1,5 | 0 | 5,1 |
| | 10.... | 15,45 | 3 h 30 » | 52,5 | 0,46 | 0 | 2,1 |
| | 13.... | 14,8 | 3 h 30 » | 68,8 | 0,54 | 0 | 0,36 |
| | 26.... | 2,3 | 4 h 20 » | 70 | 0,63 | 0 | 1,85 |

Cette expérimentation nous montre que le poumon retient les grains supérieurs à 3 μ environ; dans le foie sont retrouvés la plupart des grains injectés et non retenus par le poumon mais, toutefois, il semble que les

grains très fins, inférieurs à 0,50 μ, peuvent être disséminés et non retrouvés.

Les grains moyens et fins se concentrent dans le foie avec le temps et ne s'en éliminent pas.

Il n'est pas retrouvé en quantité appréciable de grains de quartz dans le rein, dans l'urine ou dans l'intestin.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1809.
(2) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2194.

La séance est levée à 16 h.

L. B.



# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 11 JANVIER 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

---

## DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu le 30 septembre 1959, de M. **Ross Granville Harrison**, Correspondant pour la Section de Zoologie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **Pierre-Paul Grassé**.

## NOTICES NÉCROLOGIQUES.

*Notice nécrologique sur* Georges Darmois,
par M. **André Danjon**.

Il y a à peine plus d'un an, notre confrère Gustave Ribaud lisait ici même une Notice nécrologique sur Eugène Darmois, enlevé par un mal sans remède dont l'évolution nous avait tous surpris par sa rapidité. Depuis quelques jours, **Georges Darmois** repose près de son frère, dans le cimetière de leur village natal. Le mal qui l'a abattu en quelques semaines aura laissé intacte jusqu'à la fin cette brillante intelligence : le 21 décembre dernier, Georges Darmois mettait la dernière main à une *Histoire de la Statistique* qu'il s'était engagé à remettre à cette date à notre confrère Paul Montel.

Il était né le 24 juin 1888 à Éply (Meurthe-et-Moselle), village de la vallée de la Seille proche de Nomeny et de Pont-à-Mousson. Sa famille paternelle était fixée à Éply depuis plusieurs siècles et sa famille maternelle était originaire de la vallée de la Nied, non loin de Metz.

Les parents de Georges Darmois, petits cultivateurs et artisans, ayant quitté Éply pour Toul, il y fait ses études primaires et il y commence ses études secondaires qu'il achèvera au lycée de Nancy. En 1906, à 18 ans, il entre à l'École Normale Supérieure, en même temps que deux autres de nos futurs confrères, Jean Cabannes et Gustave Ribaud. Il est reçu

au concours de l'agrégation de mathématiques en 1909. Après avoir servi dans l'artillerie, à Toul, Georges Darmois revient à l'École Normale en 1911, en qualité d'agrégé-préparateur de mathématiques. Il entreprend alors, à l'instigation de Gaston Darboux, la préparation d'une thèse sur les courbes algébriques à torsion constante. La mobilisation de 1914 vient interrompre la rédaction de ce travail, qui ne sera achevé qu'en 1921. Pendant ces sept années, l'attention de Georges Darmois va se fixer sur d'autres objets, et sa carrière scientifique va prendre une orientation nouvelle.

Dès le mois d'octobre 1914, il avait résolu un problème de balistique extérieure important pour l'époque, puisqu'il s'agissait alors de défendre la ville de Toul et son arsenal contre les vols d'avions ennemis à basse altitude. On ne disposait pour cela que de mitrailleuses tirant la balle D et pour lesquelles il fallait déterminer la hausse pour des directions de tir proches de la verticale. En avril 1916, Georges Darmois est détaché à la Section de Repérage par le son n° 25, dont le chef était son camarade Gustave Ribaud. Cette unité, dont le matériel était du modèle créé par Aimé Cotton et Pierre Weiss, fonctionna d'abord en Alsace, puis en Champagne où elle retrouvait les autres Sections du même type constituées en 1915 par Émile Borel; puis de nouveau en Alsace. Après l'armistice de 1918, Aimé Cotton chargea Georges Darmois d'organiser au camp de Mailly des tirs d'expérience selon un programme proposé par le Ministère de la Marine. Ainsi pendant quatre longues et dures années, son esprit se sera mûri au contact du concret et du réel. Plus tard, il ne cessera de répéter familièrement à ses élèves que le chercheur doit garder les pieds sur terre.

Dans une note biographique écrite de sa main, on peut lire ces deux phrases dont le rapprochement est significatif : « Pendant ma carrière se sont produites deux guerres, ce qui, ajouté à deux années de service militaire, m'a conduit à passer aux armées onze années environ » et ailleurs : « la guerre de 1914-1918, en m'orientant vers la balistique et les problèmes de tir, puis vers le repérage par le son et les problèmes de mesure et de propagation des ondes, a très fortement infléchi mon esprit vers la Physique mathématique et le Calcul des probabilités ». C'est en effet sous ces deux rubriques, Physique mathématique et Relativité, d'une part, Calcul des probabilités et Statistique d'autre part, que s'ordonnent les principales publications de Georges Darmois. La première partie de sa carrière universitaire, qui s'écoula à Nancy de 1919 à 1933, fut marquée surtout par des Mémoires fondamentaux sur la Relativité, mais la Statistique n'en est point absente, puisque en 1925, il est nommé professeur à l'Institut de Statistique de l'Université de Paris et que, jusqu'à sa nomination à la Sorbonne en 1933, il va se partager entre les deux Universités. De même, si ses publications postérieures à 1933 se rapportent en majorité aux Probabilités et à la Statistique, il s'y mêle encore d'importants travaux

de Physique mathématique, sous son nom seul, ou en collaboration avec François Croze, dont la signature avait été associée à la sienne dès 1927.

Lorsque Georges Darmois reçut le titre de professeur titulaire en 1941, il n'était plus à Paris. L'armistice de 1940 l'avait surpris à Londres où il se trouvait depuis peu en mission. Il put rejoindre Alger en janvier 1943 et y exercer sa double activité de professeur et de directeur de recherches. De retour à Paris en octobre 1944, il reprenait immédiatement son enseignement à la Faculté des Sciences et il recevait en même temps la direction de l'Institut de Statistique de l'Université. En 1949, il succédait à notre confrère Maurice Fréchet dans la chaire de Physique mathématique et de Calcul des probabilités, qu'il devait occuper jusqu'à l'heure de la retraite, le 30 septembre 1959.

On ne peut que mentionner ici les points essentiels de l'œuvre de Georges Darmois et les développements qu'elle a reçus de la part de ses élèves directs ou indirects, la fécondité de cette œuvre étant attestée par le nombre des publications qu'elle a suscitées. Ses travaux sur la Relativité en fournissent un exemple frappant.

La théorie d'Einstein avait été développée principalement par des physiciens, sans que ses bases mathématiques aient été suffisamment approfondies. La formation de Georges Darmois, jointe à son sens des réalités physiques, le désignaient pour soumettre la Relativité générale à un examen rigoureux. Dans un Mémoire publié en 1927 sur les équations de la gravitation, il montre que les données de Cauchy doivent satisfaire à certaines conditions. Il établit l'unicité de la solution dans le cas où ces données sont analytiques, mais il n'est pas entièrement satisfait de son résultat car il considère que l'hypothèse de l'analyticité ne correspond pas bien à la nature physique du problème. M. André Lichnerowicz devait plus tard reprendre cette question, que M^me^ Fourès-Bruhat a complètement éclaircie dans sa thèse. Il est certain, écrit M. Louis de Broglie, dans une Note à laquelle je fais plus d'un emprunt, que les travaux de Darmois sont à l'origine de ces très beaux résultats récents.

Georges Darmois a montré que les coordonnées isothermes, introduites par Einstein et définies avec plus de rigueur par De Donder, sont caractérisées par ce fait que les hypersurfaces correspondantes sont des surfaces équipotentielles de la propagation des ondes gravifiques. Sur ce point encore, il a ouvert la voie à plusieurs chercheurs, parmi lesquels notre regretté confrère Jean Chazy, M^me^ Fourès-Bruhat et M^me^ Hennequin.

On lui doit une contribution tout à fait fondamentale au problème des mouvements des masses dans un champ de gravitation. Il établit que le postulat aux termes duquel le mouvement d'une particule dans un champ de gravitation est toujours représenté par une géodésique de l'espace-temps correspondant, est une conséquence nécessaire des équations d'Einstein elles-mêmes, et qu'un champ extérieur prolongé à l'intérieur d'un tube d'univers massique comporte nécessairement une singularité.

Ce résultat capital obtenu par Georges Darmois en 1926, et dont la démonstration rigoureuse a été donnée par M. Lichnerowicz, fut retrouvé l'année suivante par Einstein et Grommer auxquels on en a souvent attribué la découverte, mais il ne semble pas douteux que la priorité appartienne sur cette question à Georges Darmois.

Ce bref aperçu ne reflète que très imparfaitement l'importance de son œuvre dans le domaine de la Physique mathématique, mais il est plus difficile encore d'embrasser d'un seul coup d'œil son œuvre de statisticien, qu'il présente en ces termes dans la Note manuscrite déjà citée : « La décision que j'ai prise à Nancy vers 1923 de joindre aux enseignements et recherches sur le calcul des probabilités diverses applications à la statistique, est venue du désir de constituer en France une école de Statistique théorique et pratique. La Grande-Bretagne et les États-Unis montraient le chemin, il importait de suivre leur exemple. J'ai ainsi été amené à prendre part aux activités statistiques nationales, puis internationales. » Lorsqu'il rédigeait ce passage, en 1955, notre confrère pouvait ressentir la satisfaction légitime que procure une pensée de la jeunesse réalisée dans l'âge mûr, car il était alors le chef incontesté de l'école française contemporaine de Statistique, et son élection, en 1953, suivie de brillantes réélections, à la présidence de l'Institut international de Statistique (fondé en 1885 et recruté par cooptation) avait eu pour lui la valeur d'une consécration par les spécialistes du monde entier.

Georges Darmois s'était assigné deux tâches. En premier lieu, faire connaître la puissance des méthodes statistiques appliquées aux Sciences d'observation, à la Biométrie, à la Psychologie appliquée, à l'Économétrie, au Contrôle des entreprises, à la Recherche opérationnelle, etc. Les astronomes ne peuvent oublier qu'il fut le premier en France à professer la Statistique et la Dynamique stellaires, dès 1928-1929. Son apostolat en faveur de la Statistique s'est poursuivi sans relâche, sous la forme de cours, de conférences, de séminaires. Dans certains domaines, le succès en fut immédiat; l'obstination de Georges Darmois devait faire pénétrer ses idées dans les milieux les moins bien préparés et finalement les faire prévaloir contre la routine.

Il s'est efforcé, en outre, de faire progresser les parties de la théorie qui lui paraissaient mériter une attention spéciale. C'est ainsi qu'il s'est particulièrement appliqué aux théories générales de l'estimation sur échantillon aléatoire, dont la théorie générale des erreurs est un cas particulier. A la demande du Bureau des Longitudes dont il fut successivement correspondant et membre titulaire, il rédigea pour l'*Annuaire* de 1952 une Note sur l'estimation des grandeurs par leurs mesures, dans laquelle sont rassemblés les résultats les plus frappants obtenus par lui-même ou par ses élèves, L. Arbey et F. Chartier. L'analyse des liaisons de probabilité le conduit à d'importants théorèmes d'analyse factorielle, auxquels il attachait un intérêt considérable.

Professeur-né, Georges Darmois savait mieux que personne donner un corps aux abstractions mathématiques. Ceux qui ont reçu son enseignement ou dont il a dirigé les recherches conserveront de lui le souvenir d'un maître incomparable. Il se donnait véritablement à ses élèves, et à ceux qui mettaient à contribution sa vaste érudition et sa longue expérience.

Tout séduisait en lui, la chaleur et la bienveillance de l'accueil, la vivacité de sa pensée et sa promptitude à saisir celle des autres et à en apercevoir les prolongements. Il éblouissait ses intimes par sa verve étincelante, servie par une mémoire infaillible qui conservait sans la moindre altération des pages entières de ses auteurs favoris, en littérature comme en sciences.

Les événements quotidiens n'affectaient pas sa bonne humeur; il les commentait volontiers avec humour, en termes épigrammatiques aussi dépourvus d'amertume que d'aigreur. Sa gaieté expansive pouvait surprendre chez un Lorrain, mais ceux qui connaissaient bien Georges Darmois savaient reconnaître chez lui un bon sens rassis, une grande rigueur de pensée et de jugement, un caractère droit, une conscience toujours en garde contre tout faux-semblant et tout parti pris. Il savait, lorsqu'il le fallait, parler avec gravité des affaires qu'il jugeait graves, mais, quelque opinion qu'il ait des gens ou des choses, jamais un propos offensant ne lui échappait, car il était la courtoisie même.

Je le rencontrai pour la première fois à l'École Normale, en 1911, peu de jours après la rentrée de novembre, dans cette Bibliothèque des Sciences dont il venait de prendre possession. Je fus conquis, subjugué, et je sus aussitôt qu'une amitié venait de se nouer que rien ne pourrait dénouer. On était fier d'être son ami.

Notre pensée va maintenant vers M$^{me}$ Georges Darmois dont nous partageons la peine. Puisse notre sympathie la réconforter dans cette douloureuse épreuve.

## CORRESPONDANCE.
## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau l'*Annuaire pour l'an* 1960, publié par le Bureau des Longitudes.

M. **Paul Fallot** présente la *Carte géologique du Massif du Mont Blanc* à l'échelle du 1/20 000$^{e}$; Géologie, par Paul Corbin (+) et Nicolas Oulianoff : *Feuilles Servoz-Les Houches* (1927), feuille double avec notice explicative; *Le Tour* (1931); *Argentière* (1932), avec notices explicatives; *Mont Dolent* (1934), feuille double avec notice explicative; *Talefre* (1935), avec notice explicative; *Le Tacul-Col du Géant* (1938), feuille double avec notice explicative; *Mont Blanc* (*sommet*) (1951); *Aiguille du Midi* (1956),

avec notice explicative; *Miage* (1959), avec notice explicative (en collaboration avec M. JACQUES BELLIÈRE).

Cette publication, qui fait la suite des travaux de **ÉMILE HAUG, MAURICE LUGEON** et **PAUL HELBRONNER**, a été réalisée par la Société française de Stéréotopographie. Les feuilles *Chamonix* (1928), *Les Tines* (1929), *Vallorcine* (1930), épuisées, ne peuvent malheureusement pas faire partie du lot remis aujourd'hui en hommage à l'Académie.

Cette carte représente un document scientifique de premier ordre dont tous les frais d'établissement et de publication furent supportés par Paul Corbin. Depuis son décès, ses gendres tinrent à honneur, bien que n'étant pas géologues, de continuer l'œuvre de leur beau-père et en supportèrent les frais. L'édition des coupures *Aiguille du Midi* et *Miage* fut aidée pour une part par le Centre National de la Recherche Scientifique.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

par M. **MAURICE COLLIGNON** une collection de ses travaux de Géologie;

par M. **LOUIS EMBERGER** la feuille *Clermont-Ferrand S.-O.* dressée par GEORGES LEMÉE, de la *Carte des groupements végétaux de la France*, qu'il dirige;

par Sir **GAVIN DE BEER** un Ouvrage intitulé : *Darwin's notebooks on transmutation of species*, pour lequel il a écrit une *Introduction* et des *Notes*.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la Chaire de Mécanique industrielle vacante au Conservatoire National des Arts-et-Métiers.

(Renvoi aux Sections de Mécanique et des Applications de la Science à l'Industrie.)

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° E. F. COLLINGWOOD. *Émile Borel.*

2° Ciba Foundation *Symposium* jointly with the International Union of Biological Sciences *on Biochemistry of human genetics.*

3° Ciba Foundation tenth anniversary *Symposium on significant trends in medical research.*

4° *Selected scientific and technical papers by Tomijiro Moriya, emeritus professor of the University of Tokyo.*

5° Universidad de La Habana. *Critica y reforma universitarias.*

6° *Some ferments at Wisconsin*, 1901-1947. *Memories and Reflections* by GEORGE C. SELLERY.

7° *Hearings before the special subcommittee on radiation of the Joint Committee on Atomic Energy Congress of the United States. Eighty-sixth Congress. First Session on biological and environmental effects of nuclear war.* June 22, 23, 24, 25 and 26, 1959.

8° id. *First Session on industrial radioactive waste disposal.* July 29, 1959. Volume 5.

9° Académie des sciences de l'Ukraine. Botanitchniï Sad (Jardin botanique). *Visnik*, n° 1.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

TOPOLOGIE. — *L'espace des courbes est-il un espace de Banach ?* Note de M. **Maurice Fréchet**.

L'auteur a plusieurs fois posé la question énoncée en titre. Il a aussi posé en même temps (1) une question en apparence toute différente. Il montre ici qu'une réponse positive à la seconde entraînerait une réponse positive à la première. Le même problème sera abordé d'une tout autre façon dans une Note ultérieure.

Nous avons posé ailleurs (1) deux questions qui paraissaient sans relation mutuelle. Nous allons voir qu'on peut établir entre elles une corrélation.

La seconde question était : l'espace distancié $\Gamma$ des courbes continues orientées est-il homéomorphe à l'espace distancié C des fonctions continues ? (Les définitions de $\Gamma$ et C sont rappelées plus loin.)

La première question était : l'espace $\Gamma$ est-il un espace de Banach ?

Comme $\Gamma$ a la puissance du continu, on pourrait répondre à cette première question en faisant correspondre $\Gamma$ à l'espace euclidien $R_3$ usuel (qui est un espace de Banach) et en définissant dans $\Gamma$ la distance, la somme, le produit par scalaire, etc. par correspondance. Mais on obtiendrait des définitions tout à fait artificielles. Par exemple deux courbes très voisines pourraient être à une très grande distance mutuelle.

On a ici une situation analogue à celle qui se présentait pour la définition de la dimension. On disait autrefois qu'un espace avait un nombre de dimensions égal à celui du nombre de paramètres définissant chacun de ses éléments. Mais Cantor a montré qu'alors un cube serait à une dimension. C'est seulement en ne considérant parmi les correspondances biunivoques que celles qui sont bicontinues qu'on a pu distinguer les nombres de dimensions du cube et d'un segment.

De même ici, si les espaces C et $\Gamma$ étaient non plus seulement en correspondance biunivoque mais homéomorphes, l'espace $\Gamma$ deviendrait un espace de Banach comme C en définissant dans $\Gamma$, la somme, etc. par correspondance avec la somme, etc. dans C. Et ces définitions, sans être nécessairement les meilleures, ne seraient plus absurdes.

Toutefois, on pourrait se demander si la question : C et $\Gamma$ sont-ils homéomorphes ? n'est pas une de ces questions arbitraires que peut se poser un mathématicien fantaisiste.

Il n'en est rien. Car cette question n'est pas seulement entre homéomorphe ou non homéomorphe mais entre les deux seules alternatives possibles :

I. C et $\Gamma$ sont homéomorphes.

II. On peut décomposer C et $\Gamma$ en deux ensembles *disjoints*, respectivement homéomorphes : C en $C_1$ et $C_2$, $\Gamma$ en $\Gamma_1$ et $\Gamma_2$, $C_i$ homéomorphe à $\Gamma_i$. Cela résulte [1] de la combinaison : 1° d'une égalité $dC = d\Gamma$ que nous avons démontrée ailleurs et où la notation $dC$ représente la dimension de C *à notre sens* [1], [2]; 2° d'un théorème de Banach sur les conséquences (I, II) de cette égalité.

*Rappel.* — Dans cet exposé, $\Gamma$ est l'espace distancié étudié dans notre Thèse, où chaque élément est une courbe de Jordan (courbe continue orientée) et où la distance $(\xi, \eta)$ de deux courbes $\xi$, $\eta$ de $\Gamma$ est définie ainsi : Soit $h$ une homéomorphie entre les points de $\xi$ et $\eta$; $d_h$ le maximum de la distance de deux points de $\xi$, $\eta$ se correspondant dans $h$; la distance $(\xi, \eta)$ est définie comme la borne inférieure de $d_h$ quand $h$ varie.

L'espace C est l'espace distancié classique des fonctions $f(x)$ continues sur (0, 1) et où la distance $(f, g)$ de deux éléments $f$, $g$ de C est

$$(f, g) = \operatorname*{Max}_{0 \leq x \leq 1} |f(x) - g(x)|.$$

*Remarque.* — Dans une Note ultérieure des Comptes rendus, nous résoudrons le problème posé en titre d'une tout autre façon en adoptant *a priori* des définitions raisonnables [*voir* [1], p. 37] du produit scalaire et de l'élément neutre et en cherchant s'il est possible de leur associer une définition de la somme qui fasse de $\Gamma$ un espace de Banach.

[1] *Sur deux problèmes d'Analyse non résolus*, *Colloquium mathematicum*, 7, 1958, p. 33-40.

[2] *Voir* p. 414-430 de notre Ouvrage : *Les Mathématiques et le Concret*, 1955, Les Presses Universitaires, Paris, 438 pages. Ou pages 450-473 de sa traduction en espagnol : *Las Matematicas y lo Concreto*, publiée par l'Université Nationale autonome de Mexico.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Les fonctionnelles linéaires.* Note de (*) M. **Arnaud Denjoy**.

Fonctionnelles synthétiques, fonctionnelles analytiques. Leur réciprocité. Une fonctionnelle synthétique est une intégrale de son argument, celle-ci étant elle-même une fonctionnelle linéaire plus générale que la première. Les fonctions surabsolument continues. Une fonctionnelle analytique est la limite d'une intégrale dont le champ utile se réduit indéfiniment autour d'un point.

Je conserve les notations de mes deux Notes précédentes : Dans l'espace cartésien $U_r$, $A(a_i)$ et $B(b_i)$ si $b_i - a_i = l_i > 0$ sont les extrémités du segment [AB] : $a_i \leqq x_i \leqq b_i$, du semi-segment inférieur (s.s.i.) [AB) ($a_i \leqq x_i < b_i$),... de l'intervalle (AB) : $a_i < x_i < b_i$. $\sigma(OX)$ est le s.s.i. dont O et X sont deux sommets opposés. Pour $X(x_i)$, $\varepsilon_i^2 = 1$, $\varepsilon_i x_i > 0$.

Dans mes *Leçons sur le calcul des coefficients...* (CCST, 4^e partie, 1^er fasc., chap. VIII) j'insiste (p. 393) sur l'indépendance de nature de l'intégrale et de la fonctionnelle linéaire.

L'intégrale $I(f, E, \nu)$ et la fonctionnelle $W(f, E)$, donnée *a priori*, sont toutes deux linéaires en $f$ et additives en E. Mais $I(f, E)$ est un résultat de calcul. Les caractères de W, le lien par lequel $f$ détermine W, sont énoncés indépendamment de toute notion d'intégrale, et de toute connaissance de l'opération permettant de calculer W à partir de $f$ et de E.

La fonctionnelle donnée $W(f, E)$ détermine une métrique. W se déduit de $f$ par une intégration subordonnée à cette métrique. L'argument $f$ le plus général déterminant W n'est habituellement pas sommable par rapport à cette métrique. Le calcul de W à partir de $f$ exige une totalisation (p. 440-465).

La fonctionnelle linéaire est un nombre (ou un vecteur si $f$ est un vecteur) $W(f, E)$ déterminé par la fonction de point $f(X)$ définie sur un ensemble E d'un espace U. On doit distinguer la fonctionnelle W *synthétique*, dépendant de toutes (avec parfois une indécision limitée) les valeurs de $f$ sur E, et la fonctionnelle *analytique*, qui est une fonction du point X de E, ne dépendant en ce point que des valeurs de $f$ sur le voisinage indéfiniment restreint de X dans E. Ce second cas est par exemple celui d'une dérivée de la fonction $f(x)$ sur un intervalle $ab$ de $U_1$.

Toute intégrale $\int_E f\,d\nu$ est une fonctionnelle, linéaire en $f$, additive en E. Il est naturel de chercher à convertir toute fonctionnelle synthétique en une intégrale, toute fonctionnelle analytique en une limite d'intégrales dont le champ utile tend à se réduire au point où la fonctionnelle prend sa valeur.

La fonctionnelle synthétique $W(f, E)$ n'est pas définie quels que soient $f$ et E. Pour $f$ donnée, W existera pour les ensembles E formant une collection $G(f)$. Pour E donné, $f$ devra être dans une classe $\Phi(E)$. Pour autant que cela présentera un sens, une fonctionnelle étant primitivement définie pour un système restreint d'associations $(f, E)$, on donnera aux familles $G(f)$, $\Phi(E)$ toutes les extensions suggérées par le principe que les postulats de l'intégrale (CCST, p. 386-412) doivent également convenir à la fonctionnelle linéaire.

Si les $E_p$ en nombre fini et disjoints sont dans $G(f)$, $\sum E_p$ est dans $G(f)$.

Si les $f_p$ en nombre fini sont dans $\Phi(E)$, $\sum k_p f_p$ ($k_p$ indépendant de X) est dans $\Phi$ (E). Bornons-nous aux espaces cartésiens $U_r$.

Supposons, pour l'argument $f$ (X) donné, l'existence de W ($f$, $s$) quel que soit le s. s. i. $s$. Posons F (X) = ($\Pi\varepsilon_i$) W [$\sigma$(OX)]. Alors W($f$, $s$)=$\Delta$(F, $s$). Cette différence $\Delta$ resterait la même si l'on ajoutait à F (X), $r$ fonctions quelconques dépendant chacune de ($r$ — 1) seulement des $r$ coordonnées $x_i$. Mais F(X) est déterminé par la condition d'être nul et continu à gauche (vers les $x_i < 0$) pour $x_i = 0$.

F (X) résultant de la totalité des valeurs de $f$ dans $\sigma$(OX), est une fonctionnelle synthétique de $f$ (X) donné. Mais si l'on suppose F (X) donné, $f$ ($X_0$) satisfaisant à la relation W ($f$, $s$) = $\Delta$(F, $s$) quel que soit $s$ contenant $X_0$, et si réduites que soient ses dimensions, $f$ ($X_0$) ne dépend des valeurs de F (X) que dans un voisinage si étroit soit-il de $X_0$; $f$ (X) est une fonctionnelle analytique, linéaire d'ailleurs, de F (X); $f$[X] = $\wp$[F(X)].

F (X) étant donné, $f$ (X) = $\wp$ (F) peut ne pas exister pour tout point X, et faire défaut sur un ensemble I (F). Et de même, $f$ (X) étant donné, même existant en tout point X, F(X) peut ne pas exister sur un ensemble J ($f$).

Par exemple, F (X) continu étant donné, I (F) est un ensemble de mesure euclidienne d'ordre $r$ nulle (mais de constitution topologique spéciale) dans les cas les plus généraux où : 1° F (X) est à variation totale réductible dans $U_r$, et $f$ (X) = $\wp$(F) est la dérivée approximative (ou exacte) de F (X) (au sens habituel, les $s$ étant réguliers); 2° F (X) est à variation totale finie à distance finie, et $f$ (X) = $\wp$(F) en est la dérivée exacte.

Inversement, dans l'espace $U_1$, $f(x)$ donné en tout point, étant la dérivée seconde symétrique de G ($x$), $\tau_{2.s}$ ($f$, $a$, $x$) = F ($x$) — F ($a$) est la dérivée première de G ($x$) (+ C$x$ + C'). Si $\tau_{2.s}$ (CCST, p. 392) exige les neuf opérations, J ($f$) existe; il est non dense et de longueur euclidienne nulle.

Enfin, G ($x$) présentant certains caractères de résolubilité du second ordre et symétrique (on trouvera ces caractères présentés pour des fonctions G même seulement continues approximativement, p. 465-471, CCST), d'une part $f$ ($x$) dérivée seconde symétrique approximative de G ($x$) n'existe pas (dans le cas général) sur un ensemble de mesure nulle I, d'autre part la dérivée première approximative F ($x$) de G ($x$) n'existe pas sur un ensemble de mesure nulle J; $f$ ($x$) donné sur $U_1$ (ses valeurs sur I sont indifférentes) détermine F ($x$) — F ($a$) = W [$f$, ($a$, $x$)] par une totalisation $\tau'_{2.s}$ ($f$, $a$, $x$) dénuée de sens si $a$ ou $x$ sont sur J = J ($f$). Inversement, pour F donné, avec des valeurs indifférentes sur J, I(F) s'identifierait à I.

Une fonctionnelle linéaire n'est pleinement étudiée que si les caractères de F (X) et le lien rattachant $f$ (X) à F (X) sont suffisamment précisés pour que, aux points non exceptionnels où ces fonctions existent, F (X) soit déterminé par $f$ (X) et $f$ (X) par F (X), même si les données, respectivement $f$ et F, manquent sur des ensembles suffisamment rares, par exemple de mesure euclidienne d'ordre $r$ nulle.

*Métrique tirée d'une fonctionnelle linéaire synthétique.* — Avant d'entreprendre l'expression de la fonctionnelle W $(f, \mathrm{E})$ supposée donnée (du moins pour certaines associations $f$, E) par une intégrale I $(f, \mathrm{E}, \nu)$ il faut d'abord déterminer la métrique $\nu$. Évidemment, on posera $\nu(\mathrm{E}) = \mathrm{W}(1, \mathrm{E})$, toutes les fois que la fonctionnelle aura un sens. Si $\mathrm{W}(1, s)$ existe pour tout s. s. i. $s$., on posera $m(\mathrm{X}) = (\Pi\varepsilon_i)\, \mathrm{W}[1, \sigma(\mathrm{OX})]$; d'où $\nu(s) = \Delta(m, s)$. Ayant les $\nu(s)$, par génération borélienne (dans tout s. s. i. $\mathrm{H} = [\mathrm{CD})$ où $\nu[m(x)]$ est fini), on obtient les $\nu(\mathrm{E})$, $\mu(\mathrm{E})$ pour tous les ensembles boréliens; on définit les ensembles mesurables-$\nu$ quelconques.

$\nu = \nu(\mathrm{E}, t)$ dépendra d'un paramètre $t$ si $\mathrm{W} = \mathrm{W}(f, \mathrm{E}, t)$.

Si $s$ régulier contient X et si $f(x)$ est continu au point $\mathrm{X}_0$, la fonctionnelle W $(f, s)$ vérifiant les postulats fondamentaux de l'intégrale, il s'ensuit $\mathrm{W}(f, s) = f(\mathrm{X})\,\nu(s) + o[\mu(s)]$. Sauf aux points X où o est un dérivé extrême de $\nu$ par rapport à $\mu$ ($d\nu/d\mu = \pm 1$ sur une plénitude) $f(\mathrm{X}) = d\mathrm{W}[f, \sigma(\mathrm{OX})]/d\mathrm{X}$. Si $\nu(\mathrm{E})$ n'est pas borné autour de X, si $f$ n'y est pas continu, la fonctionnelle analytique $f(\mathrm{X}) = \varpi[\mathrm{F}(\mathrm{X})]$ pourra rester pour F (X) au point X une dérivée de sens approximatif. Rien de général ne peut être précisé.

*Exemples.* — 1° Supposons $\mathrm{W}[f(x), \mathrm{U}_1)$ défini uniquement pour les fonctions analytiques $f$, suffisamment bornées à l'infini, ainsi par $|f(x)| = o(x^{-2})$.

Considérons la fonction $g_{k,n}(x, a, b) = \left[1 + e^{-(n\overline{x-a}+\varepsilon)(n\overline{b-x}+\varepsilon')}\right]^{-1}$; $g_{k,n}$ tend vers $g_k(x, a, b) = 1$ sur $\mathrm{E}_k$ et o sur $\mathrm{U}_1 - \mathrm{E}_k$, $\mathrm{E}_k$ étant $[ab]$, $[ab)$, $(ab]$, $(ab)$, si respectivement $1 = \varepsilon = \varepsilon'$, $1 = \varepsilon = -\varepsilon'$, $1 = -\varepsilon = \varepsilon'$, $1 = -\varepsilon = -\varepsilon'$.

Nous admettons que $\mathrm{W}[(f, \mathrm{U}_1)]$ s'étend à $\mathrm{W}(fg_2, \mathrm{U}_1)$ en tant que limite de $\mathrm{W}(fg_{2,n}, \mathrm{U}_1)$; $fg_2 = f$ sur $[ab)$ et $=$ o sur $\mathrm{U}_1 - [ab)$. Nous posons $\mathrm{W}(fg_2 f\, \mathrm{U}_1) = \mathrm{W}(f, [ab))$.

Pareillement, dans $\mathrm{U}_r$, si $\mathrm{W}(f(\mathrm{X}), \mathrm{U}_r)$ n'est d'abord défini que pour $f$ analytique et suffisamment bornée à l'infini [par exemple avec $o\,|\mathrm{X}|^{-r-1})$], on définira $\mathrm{W}[f(x), [\mathrm{AB})]$ comme $\lim\limits_{n\,\infty} \mathrm{W}[(f(\mathrm{X})\, g_{2,n}[\mathrm{X}, [\mathrm{AB})], \mathrm{U}_r)]$, $g_{2,n}[\mathrm{X}, [\mathrm{AB})]$ étant $\prod\limits_i g_{2,n}(x_i, a_i, b_i)$.

Par extension, nous posons $\mathrm{W}[1, [\mathrm{AB})] = \lim\limits_{n\,\infty} \mathrm{W}(g_{2,n}[\mathrm{X}, [\mathrm{AB})], \mathrm{U}_r)$.

2° Soit $f(x) = \Sigma\, a_n \cos nx + b_n \sin nx$; $\mathrm{U} \equiv (-\pi, +\pi)$; $a_n = \mathrm{W}(f, \mathrm{U})$. Admettons :

$$\mathrm{W}[1, o(0, a)] = \lim_{n\,\infty} \mathrm{W}[g_{2,n}[x, o(0, a)], \mathrm{U}] = m(a) = \frac{\sin na}{n\pi} \qquad (n \geqq 1),$$

d'où $\nu((s)$, $\nu(\mathrm{O})$, $\nu(\mathrm{F})$, etc. Les intégrales étant de L. S.

$$\nu_1(\mathrm{E}) = \frac{1}{\pi}\int_{\mathrm{E}} (\cos nx)^+ dx; \qquad \nu_2(\mathrm{E}) = -\frac{1}{\pi}\int_{\mathrm{E}} (\cos nx)^- dx; \qquad \mu(\mathrm{E}) = \frac{1}{\pi}\int_{\mathrm{E}} |\cos nx|\, dx.$$

*Ajustement de la fonctionnelle synthétique à la fonctionnelle-intégrale la représentant.* — Considérons une fonctionnelle synthétique $\mathrm{W}_0(f_0, s)$ donnée pour tout s. s. i. $s$. On en déduit : $\mathrm{F}_0(\mathrm{X})$, $\mathrm{W}_0 = \Delta(\mathrm{F}_0, s)$, une métrique $\nu(\mathrm{E})$ qui ne changera pas. Pour que $f_0$ donné détermine $\mathrm{F}_0$ en se contentant pour $\mathrm{F}_0$ d'une caractère très *général* $(g_0)$, on exige pour la fonctionnelle analytique $f_0 = \varpi(\mathrm{F}_0)$ un caractère $(p_0)$ très *précis* vérifié *en tout point.*

Admettons que, par des raisonnements de fonctions majorantes [$f_0$ est

remplacé par son maximum sur les $s'$ où $\nu(s') > 0$ et par son minimum si $\nu(s') < 0$] et minorantes, selon de la Vallée Poussin, on prouve que si $f_0$ est sommable-$\mu$, $\Delta(F_0, s)$ est l'intégrale L. S., $I(f_0, s, \nu)$. Si $f_0$ n'est pas sommable, $I(f_0, s, \nu)$ sera une totale de règles appropriées, pour autant qu'on sache les établir. Mais la fonctionnelle linéaire synthétique $W(f, s) = I(f, s, \nu)$ définie chaque fois que l'intégrale a un sens, est normalement plus générale que $W_0$. C'est $\Delta(F, s)$, $F(X)$ présentant un caractère *précis* $(p)$, moyennant quoi la définition de $f = \wp(F)$, énoncée par une condition $(g)$ peut *faire défaut* sur un ensemble de mesure-$\mu$ égale à zéro (ou même plus étendu). La condition $(p)$ de la fonctionnelle synthétique $F(X) = W[f(X)]$ s'exprimera en variations « figées », les variations infinitésimales, traduites par des quotients différentiels, étant exclues, et réservées à la définition de la fonctionnelle analytique $f(X) = \wp[F(X)]$.

*Exemples.* — Dans $U_1$, ci-après $F_0(x)$ aura pour nombre dérivé $f_0(x)$ *en tout point*; $(W_0(f_0, a, b) = F_0(b) - F_0(a) = I(f_0, a, b)$, la métrique-$\nu$ étant euclidienne; $(g_0)$ sera la *simple continuité.*

1° $(p_0) : f_0 = \wp_0(F_0)$ est *en tout point* un dérivé extrême fini de $F_0$; $I(f_0, a, b)$ est la totale simple; $(p) : F(x)$ est *simplement résoluble*; $(g) : f = \wp(F)$ est *sur une plénitude* la dérivée ordinaire ou approximative de $F(x)$.

2° $(p_0) : f_0 = \wp_0(F_0)$ est *en tout point* la dérivée exacte de $F_0$; $I(f_0, a, b)$ est la totale complète; $(p) : F = W(f)$ est *complètement résoluble*; $(g) : f(x) = \wp[F(x)]$ est *sur une plénitude* la dérivée ordinaire de F;

3° $(p_0) : f_0$ est *en tout point* la dérivée (ou un dérivé de côté invariable) de $F_0$ et $f_0$ est *sommable* L.; $I(f_0, a, b)$ est l'intégrale de Lebesgue; $(p) : F(x)$ est *absolument continue*; $(g) : f$ est *sur une plénitude* un dérivé fini de $F(x)$;

4° $(p_0) : f_0(x)$ est *continue* et elle est *en tout point* la dérivée de $F_0(x)$; la métrique $\nu(E) = \mu(E)$ est celle de Jordan, et ignore celle de Borel; $I(f_0, a, b)$ est l'intégrale de Riemann.

$(p) : F(x) = W(f, a, x)$ est *surabsolument continue* (s.a.c.); $(g) : f(x) \equiv \wp[F(x)]$ est pour $F(x)$ un nombre dérivé qu'il suffit de connaître sur un ensemble *dénombrable partout dense*.

Posons $VR(F, a, b) = [F(b) - F(a)]/(b-a)$. Soient : la suite $(x_i)$,

$$x_0 = a, \qquad 0 < x_i - x_{i-1} < \omega, \qquad x_n = b;$$

$M_i$, $m_i$ les maximums et minimums de $f$ sur l'intervalle $(x_{i-1}, x_i)$;

$$S = \sum_1^{n-1} M_i(x_i - x_{i-1}), \qquad s = \sum m_i(x_i - x_{i-1}).$$

L'intégrale de Riemann $I_R(f, a, b)$ est $\lim_{\omega=0} S = \lim_{\omega=0} s$.

La condition d'intégrabilité est : $f$ borné et, si $h(f, \alpha)$ est l'ensemble (fermé) des $x$ où l'oscillation de $f$ est $\geqq \alpha > 0$, $h(f, \alpha)$ a sa mesure extérieure (jordanienne) nulle.

Les quatre dérivés extrêmes de $F(x)$ ont dans tout intervalle même maximum et même minimum (Lebesgue). Donc tout dérivé moyen ou extrême donne les mêmes sommes S et $s$. Tous ont la même oscillation en tout point.

Soient $\Omega_i = \mathrm{VR}(F, x_{i-1}, x_i)$, $\lambda_i = |\,\Omega_{i+1} - \Omega_i\,|\,(x_{i+1} - x_{i-1})$, $\Lambda = \sum_1^{n-1} \lambda_i$.

Je définis la condition de surabsolue continuité par $\lim\limits_{\omega=0} \Lambda = 0$.

1° *Si $f$ est intégrable* (R), $F(x) = I_R(f, a, x)$ *est s. a. c.*

Soit $O'_i$ l'oscillation de $f$ sur $(x_{i-1}, x_{i+1})$; $|\,\Omega_{i+1} - \Omega_i\,| < O'_i$; si $\lambda'_i = O'_i(x_{i+1} - x_{i-1})$, $\Lambda < \Sigma\lambda'_{2i} + \Sigma\lambda'_{2i-1}$. Donc $\lim\limits_{\omega=0} \Lambda = 0$.

2° *Si* $F(x)$ *est s. a. c., tout dérivé $f$ de* $F(x)$ *est intégrable* (R).

*a.* $f$ est borné. Sinon soit $c$ au voisinage duquel $f$ est non borné, $\theta$ infiniment voisin de $c$, avec $|\,f(\theta)\,| > A > 0$; $\theta'$ infiniment voisin de $\theta$, avec $|\,\mathrm{VR}(F, \theta, \theta')\,| > A$; si $\theta$, $\theta'$ et $c \pm \omega/2$ (intérieur à $ab$) sont trois $x_i$ consécutifs, $\Lambda$ est infini avec A.

$F(x)$ ayant ses dérivés bornés, est absolument continue.

*b.* $h(f, \alpha)$ a la longueur zéro. Sinon, soit P son noyau parfait, de longueur $l > 0$. Extrayons de $ab$ des intervalles contigus jusqu'à ce que la plus grande longueur des segments restants contenant P soit inférieure à $\omega/2$. Soit $pq$ l'un d'eux. (Dans les contigus extraits nous distribuons des chaînes de points $x_i$, de pas inférieur à $\omega/2$). Il y a deux couples de points infiniment voisins, l'un $\xi$, $\xi'$ de $p$, l'autre $\eta$, $\eta'$ de $q$, tels que $f(\xi') - f(\xi)$ et $f(\eta') - f(\eta)$ soient $> \alpha'$ inférieur à $\alpha$. Prenons le plus grand des quatre nombres $f(\xi)$, ...; par exemple $f(\eta)$, et alors le plus petit de $f(\xi)$ et de $f(\xi')$, par exemple $f(\xi)$; $f(\eta) - f(\xi) > \alpha'$; $\xi$ et un point infiniment voisin formeront un couple $x'_m$, $x'_{m+1}$, donnant $\mathrm{VR}(F, x'_m, x'_{m+1})$ infiniment voisin de $f(\xi)$, et de même $\eta$ et un point infiniment voisin de lui donneront $\mathrm{VR}(F, x''_r, x''_{r+1})$ infiniment voisin de $f(\eta)$. Donc $\mathrm{VR}[F, x''_r, x''_{r+1}) - \mathrm{VR}(F, x'_m, x'_{m+1}) > \alpha'$. Il s'ensuit que $\mathrm{VR}(F, x'_{m+1}, x''_r)$ différera de plus de $\alpha/2$ de l'une des deux VR. Dès lors, la succession $x'_m, x'_{m+1}, x''_r$ ou la succession $x'_{m+1}, x''_r, x''_{r+1}$ donneront, avec $x'_m x''_r$ ou $x_{m+1} x''_r$ infiniment voisins de $pq$, un $\lambda_i > (q-p)\,\alpha/2$. En conclusion $\Lambda > l\alpha/2$, indépendamment de $\omega$; F ne serait pas s.a.c.

La proposition est établie.

*Fonctionnelles linéaires analytiques.* — Considérons d'abord le cas d'une seule variable indépendante. $f(x)$ étant définie sur l'intervalle $ab$, soit $\Phi(f) = a_0(x)\,f(x) + \ldots + a_n(x)\,f^{(n)}(x)$, ou plus particulièrement $\Phi(f) = \sum_{p;0}^{p;n} d^p\,[\,b_p(x)\,f(x)]/dx^p$, $d^p/dx^p$ pouvant désigner un quotient différentiel valable au seul point $x$; $f$ est *bornée* (ou sommable?).

Une telle fonctionnelle linéaire n'est pas une intégrale $I(f, a, b)$, mais elle peut être représentée comme une limite d'intégrale

$$\Phi(f) = \lim_{y=0} \int_a^b f(t)\,h(t-x, y)\,dt.$$

La théorie des fonctions analytiques nous conduit à considérer

$$g(v, y) = \frac{y}{v^2+y^2} = \frac{1}{2i}\left(\frac{1}{v-iy} - \frac{1}{v+iy}\right);$$

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{y=0} \int_a^b f(t)\,g(t-x, y)\,dt$$

si $f$ est *continue* au point $x$; (ou même simplement s'il en est ainsi de $f(x+t) + f(x-t)$ pour $t = 0$; et encore s'il y a continuité approximative logarithmique, l'ensemble excepté $\eta$ étant tel que $\int_\eta dt/|\,t\,|$ soit fini.

Si $\lambda(y)$ et $\bar{\lambda}(y)$ sont imaginaires conjugués, avec $\lambda(0) = \bar{\lambda}(0)$, et si $p > 0$ :

$$\frac{1}{2i}\int_a^b \left[\lambda(y)(t-x-iy)^{-p-1} - \bar{\lambda}(y)(t-x+iy)^{-p-1}\right] dt$$

tend vers zéro avec $y$. Si $f(x)$ possède un quotient différentiel d'ordre $n$ au point $x$, posons

$$P(z) = \sum_0^n \left(\frac{1}{p!}\right) z^p f^{(p)}(x) \qquad \text{et} \qquad f(x+z) = P(z) + \varepsilon(x, z)\, z^n,$$

$\varepsilon(x, z)$, sommable en $z$, tend vers zéro avec $z$, $x$ restant fixe. Donc

$$f(t) = P(t-x) + \varepsilon(x, t-x)(t-x)^n;$$

$$P(t-x) = \sum_0^n \frac{1}{p!} P^{(p)}(iy)(t-x-iy)^p$$

et de même, en changeant $iy$ en $-iy$. On trouve

$$\lim_{y=0} \frac{1}{\pi}\int_a^b f(t)\left[\frac{\partial^n g(t-x, y)}{\partial x^n}\right] dt = \lim_{y=0} \frac{1}{\pi}\int_a^b f^{(n)}(t)\, g(t-x, y)\, dt = f^{(n)}(x),$$

car $\int_a^b \varepsilon(x, t-x)\,|t-x|^n\,|(t-x-iy)^{-n-1} - (t-x+iy)^{-n-1}|\,dt$ tend vers zéro avec $y$ $x$ étant invariable.

Donc

$$\Phi(f) = \frac{1}{\pi}\lim_{y=0}\int_a^b f(t)\left[\sum_0^n a_p(x)\frac{\partial^p g(t-x, y)}{\partial x^p}\right] dt$$

$$= \frac{1}{\pi}\lim_{y=0}\int_a^b f(t)\left(\sum_0^n b_p(t)\frac{\partial^p g(t-x, y)}{\partial x^p}\right) dt.$$

*Cas de plusieurs variables.* — Soit $f(X)$ définie dans l'intervalle (AB) de $U_r$ et possédant au point $X(x_i)$ $(i = 1, \ldots, r)$ une dérivée $\partial^m f(X)/\partial x_1^{k_1} \ldots \partial x_r^{k_r}$ $(k_1 + \ldots + k_r = m)$. Cette dérivée sera la limite, pour $y_1, \ldots, y_r$ tendant vers zéro, de $\int_{(AB)} f(t_1, \ldots, t_r)\left[\prod \partial^{k_i} g(t_i - x_i, y_i)/\partial x_i^{k_i}\right] dt_1 \ldots dt_r$.

La possibilité de voir dans $\partial^m f(X)/\partial^{k_1} x_1 \ldots, \partial x_r^{k_r}$ un quotient différentiel plus général qu'une dérivée habituelle, pourra être étudiée par le lecteur.

Ces représentations formelles offrent uniquement l'intérêt théorique de montrer que, même les fonctionnelles analytiques linéaires, que sont les dérivées, peuvent être, comme les fonctionnelles synthétiques, rattachées à l'intégration de la fonction-argument.

Bien d'autres intégrales singulières donneraient une formule dérivable $f(x) = \lim_{y=0}\int_a^b f(t)\, k(t-x, y)\, dt$, $k(t-x, 0)$ étant infini pour $t = x$, et $y$ tendant vers zéro soit continument, soit par valeurs $1/n$, $n$ entier. Une telle intégrale est une fonctionnelle analytique, parce que seuls y contribuent sensiblement les abords infiniment voisins du point $x$.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Une caractérisation des intersections de sous-groupes divisibles.* Note de M. **Bernard Charles**, présentée par M. Gaston Julia.

Le but de cette Note est de donner une caractérisation des sous-groupes d'un groupe abélien divisible qui sont des intersections de sous-groupes divisibles. Ce problème a été posé par L. Fuchs dans son livre : *Abelian groups* (Budapest, 1958).

Soit G un groupe abélien divisible, $G_p$ sa composante primaire associée à l'entier premier $p$, $S(G_p)$, le socle de $G_p$ c'est-à-dire l'ensemble des éléments de $G_p$ qui sont annulés par $p$. Soit H un sous-groupe de G, $H_p$ sa composante primaire associée à $p$.

Théorème. — *La condition nécessaire et suffisante pour que* H *soit une intersection de sous-groupes divisibles est que pour tout entier premier* $p$ *on ait* $S(H_p) \neq S(G_p)$ *ou* H *divisible par* $p$.

La condition est nécessaire. Soit $H = \bigcap_{\alpha} H^{\alpha}$ où les $H^{\alpha}$ sont divisibles. Supposons que pour un entier premier $p$ on ait $S(H_p) = S(G_p)$. La condition $S(G_p) \subset H^{\alpha}$ entraîne $G_p \subset H^{\alpha}$. La division par $p$ étant unique modulo $G_p$ l'intersection des $H^{\alpha}$ est encore divisible par $p$, ce qui achève la première partie de la démonstration.

La condition est suffisante. D'après ce que nous venons de voir on a pour tout entier premier $p$ ou bien $S(H_p) \neq S(G_p)$ ou bien $H_p = G_p$ et H divisible par $p$. Soit $u$ un élément de G n'appartenant ni à H ni à la somme directe des $S(G_p)$. Considérons la famille $\mathcal{F}$ des sous-groupes K de G qui vérifient les conditions :

(1) $u \notin K, \quad H \subset K, \quad S(H_p) = S(K_p) \quad (\forall p \text{ premier});$

(2) $H_p = G_p$ entraîne K divisible par $p$.

La famille $\mathcal{F}$ n'est pas vide puisque $H \in \mathcal{F}$ et elle est inductive. Soit K un élément maximal de $\mathcal{F}$, nous allons montrer que K est divisible. Il suffit de démontrer que si $S(H_p) \neq S(G_p)$, K est divisible par $p$. Soit $p$ tel que $S(H_p) \neq S(G_p)$. Si K n'était pas divisible par $p$ il existerait $v \in K$ tel que $v \notin pK$. Soit alors $w \in G$ tel que

$$pw = v, \qquad w \neq u \pmod{K}.$$

Il est possible de satisfaire la deuxième condition car si l'on a $pw = v$

avec $w = u \pmod{K}$, il suffit de remplacer $w$ par $w + w'$ où $w'$ est un élément de $S(G_p)$ n'appartenant pas à $S(H_p) = S(K_p)$, donc n'appartenant pas à K. Nous allons montrer que $K' = \{K, w\} \in \mathcal{F}$.

Les conditions (1) sont vérifiées pour K'. C'est clair pour $u \notin K'$ et $H \subset K'$. Pour $S(K'_q) = S(H_q)\ \forall q$ nous distinguerons les cas $q = p$ et $q \neq p$. Montrons d'abord que $S(K'_p) = S(H_p)$. Soit $k' = aw + k$ avec $k \in K$ et $pk' = 0$. Tout revient à démontrer que $k' \in K$, c'est-à-dire $a = 0 \pmod{p}$. Si $a \not\equiv 0 \pmod{p}$ on a une relation de la forme $\lambda a + \mu p = 1$ et l'on en déduit $\lambda k' = w + k_1$, où $k_1 \in K$. On a alors $v = pw = -pk_1$ en contradiction avec l'hypothèse suivant laquelle $v$ est de hauteur nulle dans K, relativement à $p$. Montrons que $S(K'_q) = S(H_q)$ si $q \neq p$. Il faut montrer que $q(aw + k) = 0$ entraîne $a = 0 \pmod{p}$. Si $a$ était premier avec $p$ il en serait de même de $aq$, d'où une relation $\lambda aq + \mu p = 1$ qui entraînerait $w = -\lambda k + \mu p w \in K$ en contradiction avec la définition de $w$.

Passons à la condition (2). Il faut montrer que si $G_q = H_q$, $x = aw + y\ (y \in K)$ on peut trouver $x' \in K'$ tel que $qx' = x$. Les entiers $p$ et $q$ étant premiers entre eux on peut écrire $a = mp + nq$, ce qui donne $x = nqw + z$ avec $z = mpw + y \in K$. Comme K est divisible par $q$ on a $z = qz'$ avec $z' \in K$, d'où l'élément cherché $x' = nw + z'$. On a $K' \in \mathcal{F}$, ce qui contredit la maximalité de K, donc K était divisible.

Pour chaque $u$ n'appartenant ni à H ni à la somme directe des $S(G_p)$ il existe donc $K(u)$ divisible, contenant H, ne contenant pas $u$ et tel que $S(K_p(u)) = S(H_p)$ pour tout entier premier $p$. Il est facile de voir que H est l'intersection des $K(u)$, ce qui achève la démonstration.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'ensemble des points de divergence des séries de Fourier des fonctions continues.* Note (*) de M^lle **Janina Śladkowska**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Existence d'une fonction continue dont la série de Fourier diverge en tout point de E et converge sur le complémentaire de E : 1° (divergence bornée) E est un $G_{\delta\sigma}$ inclus dans un $F_\sigma$ de mesure logarithmique 0 ; 2° (divergence non bornée) E est un quelconque $G_\delta$ avec une condition de mesure logarithmique nulle.

Erdös, Herzog et Piranian ont démontré que chaque ensemble de mesure logarithmique O est un ensemble des points de divergence de la série de Fourier d'une certaine fonction continue. Si, en outre, l'ensemble E est de la classe $F_\sigma$, alors il existe une fonction continue, dont la série est divergente pour chaque $x \in E$ et convergente pour chaque $x \overline{\in} E$. On sait depuis longtemps que l'ensemble E de tous les points de divergence doit être de la classe $G_{\delta\sigma}$, si l'oscillation est finie et de la classe $G_\delta$, si l'oscillation est infinie. Pour certains ensembles de mesure logarithmique O ces conditions suffisent pour qu'il existe une fonction continue dont la série de Fourier a les propriétés énumérées.

Théorème 1. — *Pour chaque ensemble* $E \subset (0, 2\pi]$, $E \in G_{\delta\sigma}$, $E \subset M$, $M \in F_\delta$, M *de mesure logarithmique* O, *il existe une fonction continue* $f(x)$, *dont la série de Fourier aux sommes partielles* $s_n(x)$ *a les propriétés suivantes :*

1° *la suite* $s_n(x)$ *est bornée,* $|s_n(x)| \leqq A$ *pour chaque* $x$ *et pour chaque* $n = 0, 1, 2, \ldots$ ;

2° *la suite* $s_n(x)$ *est divergente pour chaque* $x \in E$ ;

3° *la suite* $s_n(x)$ *est convergente pour chaque* $x \in (0, 2\pi] - E$.

Théorème 2. — *Pour chaque ensemble* $E \subset (0, 2\pi]$, $E \in G_\delta$, $\overline{E} . \mathcal{G}$ *de mesure logarithmique* O *pour un certain ensemble ouvert* $\mathcal{G}$, *il existe une fonction continue* $f(x)$, *dont la série de Fourier est divergente avec l'oscillation* $\infty$ *pour chaque* $x \in E$, *et convergente pour chaque* $x \in (0, 2\pi) - E$.

L'esquisse de construction de la fonction $f(x)$ pour l'ensemble $E \in G_\delta$ dans les théorèmes 1 et 2 est la suivante. Nous considérons $E = \bigcap_{k=1}^{\infty} G_k$, où les ensembles $G_k$ sont ouverts, $G_{k+1} \subset G_k$, chaque composante de l'ensemble $G_{k+1}$ a ses extrémités situées à l'intérieur de $G_k$, et si par $l_n = 2b_n$ nous désignons la longueur de composantes de tous les ensembles $G_k$ (rangés dans une suite à un seul indice), alors avec un $\varepsilon$ convenablement (arbitrairement) déterminé

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{|\log l_n|} < \varepsilon, \qquad l_n < 1.$$

Désignant par $x_n$ le centre de la composante d'une longueur de $l_n$, et

par $2\,a_n$ la longueur du segment concentrique convenablement choisi ($a_n \to 0$ si $b_n \to 0$), et par $m_n$ un nombre entier positif convenablement choisi (par rapport à $l_n$), nous avons

$$f(x)=\sum_{n=1}\left(\frac{f_n(x)}{a_n\log m_n a_n}+\frac{g_n(x)}{a_n\log 3\,m_n a_n}\right)c_n,$$

où

$$f_n(x)=\begin{cases}(a_n-|x-x_n|)\sin m_n|x-x_n| & \text{pour } |x-x_n|\leqq a_n\\ 0 & \text{»}\quad |x-x_n|>a_n;\end{cases}$$

$$g_n(x)=\begin{cases}\left(a_n-\left|x-x_n-\dfrac{\pi}{6m_n}\right|\right)\sin 3\,m_n\left|x-x_n-\dfrac{\pi}{6m_n}\right| & \text{pour } \left|x-x_n-\dfrac{\pi}{6m_n}\right|\leqq a_n,\\ 0 & \text{pour les } x \text{ restants.}\end{cases}$$

Le nombre $c_n = 1$ dans le théorème 1, par contre $c_n \to +\infty$ dans le théorème 2, mais ainsi que $\sum_{n=1}^{\infty} c_n/\log m_n a_n < +\infty$. Les nombres $a_n$, $m_n$, $c_n$ sont corrélatifs de $b_n$.

Lorsque dans le théorème 1, $E \in G_{\delta\sigma}$, nous présentons E comme $\bigcup_{k=1}^{\infty} E_k$ où $E_k \in G_\delta$, $E_k E_j = \emptyset$ pour $k \neq j$ et désignant par $\varphi_k$ la fonction remplissant les conditions du théorème 1 pour l'ensemble $E_k$, $|\varphi_k(x)| \leqq 1$, nous posons

$$f(x)=\sum_{k=1}^{\infty} 2^{-k}\varphi_k(x).$$

(*) Séance du 4 janvier 1960.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Méthode pratique de résolution du problème de Cauchy mixte.* Note (*) de M^lle **Andrée Bastiani**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Méthode pour résoudre, à l'aide de la théorie des distributions un problème de Cauchy de type mixte pour certaines équations aux dérivées partielles : application au calcul de la déformation d'un corps élastique. La seule partie délicate de la méthode est l'étude des convergences relatives aux Pf.

Les notations utilisées ($\mathcal{S}'$, $\mathcal{F}$, $\otimes$, $\delta_{(h)}$, Pf) sont celles employées par L. Schwartz ([1]).

1. *Méthode générale.* — Soient $R^n$ l'espace à $n$ dimensions, dans lequel un point sera représenté à l'aide de ses coordonnées $(x_i)$, $1 \leq i \leq n$ et $t$ une variable temporelle, variant de o à $+\infty$ sur l'axe des temps. Soit G un domaine dans $R^n$, dont la frontière est une hypersurface fermée $m$ fois continûment différentiable sur laquelle on se donne un champ de dérivation $\partial$, $m$ fois continûment différentiable. Soit C le cylindre de $R^{n+1}$ produit de G par l'axe des temps positifs. Soit (S) un système d'équations aux dérivées partielles d'ordre $p < m$, où les inconnues sont des fonctions $u_j(x_i, t)$ où $(x_i) \in G$ et $i$ et $j$ varient de 1 à $n$. Le problème à résoudre est :

Problème I. — *Trouver une solution de* (S) *qui vérifie les conditions suivantes :*

1° *En tout point de la base* $G \times \{o\}$ *du cylindre* C, *on connaît les valeurs prises par les fonctions* $u_j$ *et leurs dérivées en* $t$ *jusqu'à l'ordre* $p - 1$.

2° *Pour tout* $j$ *compris entre* 1 *et* $n$, *et pour tout point de la surface latérale de* C, *on connaît les valeurs prises par les fonctions* $u_j$ *et leurs dérivées transversales* $\partial^{(q)} u_j$, *dans la direction de* $\partial$, *jusqu'à l'ordre* $p - 1$, *à l'exception des valeurs de toutes les dérivées* $\partial^{(k)} u_j$, *pour un* $k$ *compris entre* o *et* $p - 1$.

Nous nous donnerons arbitrairement la famille $\Phi$ des restrictions $\varphi_j$ à la surface latérale de C des dérivées d'ordre $k$ des $u_j$, où $j$ varie entre 1 et $n$ : nous chercherons une fonction définie sur $R^{n+1}$, nulle dans le complémentaire de C, qui vérifie le système (S) au sens habituel dans C et qui prenne sur la frontière de C des valeurs connues ainsi que toutes ses dérivées partielles jusqu'à l'ordre $p - 1$. Ce problème de Cauchy simple sera ramené au problème :

Problème II$_\Phi$. — *Chercher une distribution solution du système* $(S'_\Phi)$ *obtenu en introduisant dans les seconds membres des équations du système* (S) *des couches multiples portées par la surface de* C *et déterminées par les données aux limites du problème I et la famille* $\Phi$.

*Pour que le problème I ait une solution et une seule, il faut et il suffit que le problème* II$_\Phi$ *ait une solution qui soit une famille* $\mathfrak{U}_\Phi$ *de fonctions* $p$ *fois*

*différentiables à l'intérieur de* C *et nulles à l'extérieur, et qu'on puisse déterminer d'une manière unique la famille* $\Phi$ *en écrivant que* $\mathfrak{U}_\Phi$ *satisfait aux conditions* 2° *du problème I. La famille* $\mathfrak{U}_\Phi$ *correspondant à la famille* $\Phi$ *ainsi trouvée est solution du problème I.*

Dans des cas importants la solution pourra être calculée explicitement sans difficultés pratiques.

2. *Application.* — Dans l'espace à trois dimensions, chercher la déformation d'un corps élastique revient à résoudre un système (S) de trois équations aux dérivées partielles du second ordre, de type hyperbolique (au sens de Petrovsky) [2]. Prenons l'axe $Ox_3$ vertical descendant; supposons le corps constitué d'un nombre fini de couches horizontales de matériaux différents, la surface libre étant la surface $x_3 = 0$, les intersurfaces étant les surfaces $L_q$ définies par $x_3 = l_q$ où $q$ varie de 0 à $m$ (on pose $l_0 = 0$), la dernière couche étant de hauteur infinie. Les données aux limites sont les suivantes :

1° A l'instant initial, il y a repos complet.

2° *a.* A la surface $x_3 = 0$, les contraintes de cisaillement sont nulles, la composante normale des contraintes est une fonction F de $x_1$, $x_2$, $t$, qui définit une distribution tempérée; *b.* Aux intersurfaces, il y a continuité des déformations et des contraintes normale et de cisaillement.

Ces conditions sont celles du *premier problème de Burmister* [3] qui admet une solution unique.

Soit $(S_q)$ le système d'équations aux dérivées partielles correspondant aux caractéristiques $\lambda_q$, $\mu_q$ (coefficients de Lamé) et $\rho_q$ (masse spécifique) de la $q^{\text{ième}}$ couche $G_q$, dont la frontière est constituée des surfaces $L_q$ et $L_{q+1}$. Soient $\bar{u}_j^q$ et $\bar{u}_j^{q+1}$ les restrictions aux surfaces $L_q$ et $L_{q+1}$ des composantes de la déformation. Connaissant $(\bar{u}_j^q)$ et $(\bar{u}^{q+1})$ la méthode précédente permet de calculer les composantes $u_j^q$ de la déformation en tout point de $G_q$ : on se donne arbitrairement les restrictions $\varphi_j^q$ et $\psi_j^q$ aux surfaces $L_q$ et $L_{q+1}$ des dérivées $(1/2i\pi)(\partial u_j^q/\partial x_3)$ et l'on forme le système $(S'_q)_\Phi$. Soit $(\Sigma'_q)_\Phi$ le système obtenu en appliquant la transformation de Fourier aux deux membres des équations du système $(S'_q)_\Phi$. La solution de ce système est ($\tau$, $\xi_1$, $\xi_2$, $\xi_3$ sont les variables dans l'espace sur lequel sont définies les transformées de Fourier)

$$\begin{aligned}\mathcal{F} u_{1,\Phi}^q = \frac{i}{2\pi}\Big\{ & \mu_q \operatorname{Pf}\frac{\xi_3}{N_q} V_1^q + (\lambda_q+\mu_q)(\lambda_q+2\mu_q)\operatorname{Pf}\frac{\xi_3}{M_q N_q}(\xi_1 V_1^q + \xi_2 V_2^q) \\ & + \xi_1(\lambda_q+\mu_q)\left[\operatorname{Pf}\frac{1}{M_q} + \mu_q \operatorname{Pf}\frac{\xi_3^2}{M_q N_q}\right] V_3^q \\ & + \mu_q \operatorname{Pf}\frac{1}{M_q} F_1^q - (\lambda_q+\mu_q)\mu_q \xi_1 \operatorname{Pf}\frac{1}{M_q N_q}(\xi_1 F_1^q + \xi_2 F_2^q) \\ & + (\lambda_q + 2\mu_q)\operatorname{Pf}\frac{\xi_3}{M_q N_q} F_3^q \Big\},\end{aligned}$$

$$\mathcal{F} u^q_{3,\Phi} = \frac{i}{2\pi} \Big\{ (\mu_q + \lambda_q) \left[ \operatorname{Pf} \frac{\xi_3}{M_q} + (\lambda_q + 2\mu_q) \operatorname{Pf} \frac{\xi_3^2}{M_q N_q} \right] [\xi_1 V^q_1 + \xi_2 V^q_2]$$
$$+ \left[ (\lambda_q + 2\mu_q) \operatorname{Pf} \frac{\xi_3}{N_q} - (\lambda_q + \mu_q)\, \mu_q (\xi_1^2 + \xi_2^2) \operatorname{Pf} \frac{\xi_3}{M_q N_q} \right] V^q_3$$
$$+ \mu_q (\lambda_q + \mu_q) \operatorname{Pf} \frac{\xi_3}{M_q N_q} (\xi_2 F^q_1 + \xi^2 F^q_2)$$
$$+ (\lambda_q + 2\mu_q) \left[ \operatorname{Pf} \frac{1}{M_q} + (\lambda_q + \mu_q) \operatorname{Pf} \frac{\xi_3^2}{M_q N_q} \right] F^q_3 \Big\},$$

où l'on a

$$\left.\begin{array}{ll} V^q_j = \mathcal{F}(\overline{u}^q_j \otimes \delta^{(x_3)}_{l_q} - \overline{u}^{q+1}_j \otimes \delta^{(x_3)}_{l_{q+1}}) \quad \text{pour } q \neq m; & V^m_j = \mathcal{F}(\overline{u}^m_j \otimes \delta^{(x_3)}_{l_m}) \\ F^q_j = \mathcal{F}(\varphi^q_j \otimes \delta^{(x_3)}_{l_q} - \psi^q_j \otimes \delta^{(x_3)}_{l_{q+1}}) \quad \text{pour } q \neq m; & F^m_j = \mathcal{F}(\varphi^m_j \otimes \delta^{(x_3)}_{l_m}) \end{array}\right\} j = 1, 2, 3;$$
$$M_q = \rho_q \tau^2 - \mu_q (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2); \qquad N_q = \rho_q \tau^2 - (\lambda_q + 2\mu_q)(\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2).$$

On détermine $(\varphi^q_j)$ et $(\psi^q_j)$ en résolvant les systèmes obtenus en écrivant

$$\mathcal{F} \overline{u}^q_j = \mathcal{F}(\delta^{(x_3)}_{l_q} . u^q_{j,\Phi}) \qquad \text{et} \qquad \mathcal{F} \overline{u}^{q+1}_j = \mathcal{F}(\delta^{(x_3)}_{l_{q+1}} . u^q_{j,\Phi})$$

[on utilisera la relation

$$\delta^{(x_3)}_y . \mathcal{F}_{(x_3)}[(\nu \otimes \exp(-2i\pi z . \xi_3)\, w] = \nu(\overline{\mathcal{F}}_{y-z} w),$$

où $\overline{\mathcal{F}}_{y-z}$ signifie : restriction à la surface $x_3 = y - z$ de la transformée de Fourier inverse de $w$, considéré comme dépendant de $\xi_3$ seul].

On connaît alors la solution de $(S_q)$ en fonction de $(\overline{u}^q_j)$ et $(\overline{u}^{q+1}_j)$ et celle de $(S_m)$ en fonction de $(\overline{u}^m_j)$. Le problème de Burmister sera traité de la façon suivante :

1° On se donne $(\overline{u}^0_j)$ et $(\overline{u}^1_j)$, ce qui permet de calculer $(\varphi^0_j)$; en écrivant que la condition $2a$ est satisfaite par $(\varphi^0_j)$, on détermine $(\overline{u}^1_j)$ en fonction de $(\overline{u}^0_j)$ [et par suite $(\psi^0_j)$ en fonction de $(\overline{u}^0_j)$].

2° Supposons connus $(\overline{u}^q_j)$ et $(\psi^{q-1}_j)$ en fonction de $(\overline{u}^0_j)$; on se donne $(\overline{u}^{q+1}_j)$ et l'on écrit que les expressions de $(\varphi^q_j)$, calculées en fonction de $(\overline{u}^q_j)$ et $(\overline{u}^{q+1}_j)$ et en appliquant la condition $2b$, sont égales, ce qui détermine $(\overline{u}^{q+1}_j)$ et $(\psi^q_j)$ en fonction de $(\overline{u}^0_j)$. On connaît donc $(\overline{u}^q_j)$ et $(\psi^q_j)$ en fonction de $(\overline{u}^0_j)$ pour tout $q$, en particulier pour $q = m$.

3° Dans la dernière couche, la connaissance de $(\overline{u}^m_j)$ détermine complètement $(\varphi^m_j)$ en écrivant que la condition $2b$ est vérifiée sur $L_m$, on en déduit $(\overline{u}^0_j)$ et, par suite, la déformation en tout point du corps. Les résultats obtenus se prêtent au calcul numérique.

La même méthode permettrait de résoudre le *second problème de Burmister* (3).

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) L. Schwartz, *Théorie des distributions*, Paris, Hermann, 1950-1951.

(2) Petrovsky, *Lectures on partial differential equations*, Interscience Publishers. Inc., New-York, 1957.

(3) S. Timoshenko et J. Goodier, *Theory of Elasticity*, Mc Graw-Hill Co., Inc., New-York, 1951.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le produit de deux fonctions pseudo-aléatoires.* Note (*) de M. **Jean-Paul Bertrandias**, transmise par M. Georges Darmois.

Suivant une terminologie employée antérieurement [1], une fonction *pseudo-aléatoire* est une fonction complexe de la variable réelle $t$, bornée, localement intégrable, dont la fonction de corrélation

$$\gamma(h) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^T \overline{f(t)}\, f(t+h)\, dt$$

existe et est une fonction continue, positive pour $h = 0$, nulle pour $h = \infty$.

Une classe $\mathcal{C}$ de telles fonctions est constituée par les fonctions de la forme

$$F(t) = \exp 2i\pi\varphi\left(\widehat{\alpha t + \xi}\right)$$

le symbole $\hat{x}$ désignant la partie entière du nombre $x$ et $\varphi(x)$ étant un polynome de degré $\nu \geqq 2$ dont le coefficient du terme en $x^\nu$ est irrationnel [2].

Le but de cette Note est l'étude des conditions sous lesquelles le produit de deux fonctions de la classe $\mathcal{C}$ est encore une fonction pseudo-aléatoire. Les résultats obtenus précisent ceux donnés par M. Bass [2] en levant la plupart des restrictions apportées au choix des paramètres.

Par un changement d'échelle, on peut toujours ramener le produit à la forme

$$\Pi(t) = f(t)\, g(\alpha t + \xi)$$

où

$$f(t) = \exp 2i\pi\varphi(\hat{t}), \qquad g(t) = \exp 2i\pi\psi(\hat{t}),$$

$$\varphi(x) = A x^\nu + A_1 x^{\nu-1} + \ldots A_\nu, \qquad \psi(x) = B x^\mu + B_1 x^{\mu-1} + \ldots + B_\mu.$$

($\lambda \geqq \mu$, A, B étant irrationnels).

Démontrons d'abord que $\Pi(t)$ est pseudo-aléatoire lorsque $\alpha$ est irrationnel. Pour cela, il suffit de calculer la fonction de corrélation $G(k_1)$ de $\Pi(t)$ pour montrer qu'elle existe pour tout $k_1$ et qu'elle est nulle pour toutes les valeurs de $k_1$ supérieures à un nombre $K > 0$ [3].

On considère les moyennes de sommes trigonométriques qui interviennent dans les calculs de la fonction de corrélation comme des moyennes de fonctions constantes dans les intervalles $[n, n+1[$ ($n$ entier) dont on peut alors étudier aussi les fonctions de corrélation. En s'appuyant sur les théorèmes de H. Weyl et les théorèmes 4 et 9 de la référence [2], on obtient le résultat suivant :

Lemme. — *Dans le cas où $\alpha$ est irrationnel, une condition suffisante pour*

*que* $\Pi(t)$ *soit pseudo-aléatoire est que les suites de nombres*

$$u(n) = l_1\Big[(\hat{k}_1 + \delta_0)\, k_2 \ldots k_{\mu-1} \frac{\nu\,!}{(\nu - \mu + 1)\,!}\, \varphi_{\mu-1}(n) + (\widehat{\alpha k_1} + \delta_1) \ldots (\widehat{\alpha k_{\mu-1}} + \delta_{\mu-1})\, \mu\,!\, \mathrm{B}\, \widehat{\alpha n + \eta}\Big] + l_2(\alpha n + \eta)$$

[*où* $\varphi_{\mu-1}(n)$ *est un polynome dont le terme de plus haut degré est* $\mathrm{A}\, n^{\nu-\mu+1}$] *soient uniformément réparties* mod 1 *(u. r.) pour les valeurs suivantes des variables :*

— $k_1$, *nombre quelconque supérieur à* K;

— $k_2, \ldots, k_{\mu-1}$ *nombres entiers supérieurs à* K;

— $l_1$ et $l_2$ *entiers quelconques non tous deux nuls;*

— $\delta_0, \ldots, \delta_{\mu-1}$ *égaux à* o *ou à* 1;

— $\eta$ *nombre réel quelconque.*

Vérifions alors que les conditions de ce lemme sont satisfaites pour $\alpha$ irrationnel.

1° Si $l_1 = 0$, $u(n)$ est évidemment u. r.;

2° si $l_1 \neq 0$, on peut écrire

$$u(n) = l_1[\mathrm{K}_1 \varphi_{\mu-1}(n) + \mathrm{K}_2\, \mathrm{B}(\alpha n + \eta)] + l_2(\alpha n + \eta) + l_1 \mathrm{K}_2 \mathrm{B} \underbrace{\alpha n + \eta},$$

où $\mathrm{K}_1$ et $\mathrm{K}_2$ sont des entiers

$$(1) \quad \begin{cases} \mathrm{K}_1 = (\hat{k}_1 + \delta_0)\, k_2 \ldots k_{\mu-1} \dfrac{\nu\,!}{(\nu - \mu + 1)\,!} \\ \mathrm{K}_2 = (\widehat{\alpha k_1} + \delta_1) \ldots (\widehat{\alpha k_{\mu-1}} + \delta_{\mu-1})\, \mu\,! \end{cases}$$

D'après un théorème de H. Weyl, il suffit que la suite des points de coordonnées

$$\mathrm{X}_n = l_1[\mathrm{K}_1 \varphi_{\mu-1}(n) + \mathrm{K}_2 \mathrm{B}(\alpha n + \eta)] + l_2(\alpha n + \eta),$$
$$\mathrm{Y}_n = \alpha n + \eta,$$

soit u. r. dans le carré unité donc que les suites de nombres

$$\mathrm{U}(n) = \mathrm{L}_1 \mathrm{X}_n + \mathrm{L}_2 \mathrm{Y}_n$$

soient u. r. quels que soient $\mathrm{L}_1$ et $\mathrm{L}_2$ entiers non tous deux nuls. Si $\mathrm{L}_1 = 0$, cela est évidemment vrai, et si $\mathrm{L}_1 \neq 0$, il faut distinguer deux cas :

*a.* $\nu > \mu$ : $\mathrm{U}(n)$ est un polynome en $n$ de degré $\nu - \mu + 1 \geqq 2$ dont le terme de plus haut degré a un coefficient irrationnel $l_1 \mathrm{L}_1 \mathrm{K}_1 \mathrm{A}$ la suite $\mathrm{U}(n)$ est donc bien u. r.;

*b.* $\nu = \mu$ : $\mathrm{U}(n)$ est linéaire en $n$, le coefficient de $n$ étant

$$\theta = \mathrm{L}_1 l_1 (\mathrm{K}_1 \mathrm{A} + \mathrm{K}_2 \mathrm{B} \alpha) + \mathrm{L}_1 l_2 \alpha + \mathrm{L}_2 \alpha.$$

On peut choisir le nombre K du lemme de façon que $\theta$ soit toujours irrationnel. En effet, s'il était rationnel, $\mathrm{K}_2/\mathrm{K}_1$ serait égal à un nombre rationnel R ne dépendant que de A, B et $\alpha$. Or d'après (I), $\mathrm{K}_2/\mathrm{K}_1$ tend vers $\alpha^{\nu-1}$ uniformément en $k_1, k_2, \ldots, k_{\mu-1}$ lorsque ces nombres tendent

vers l'infini. On pourrait donc choisir un $\varepsilon > 0$ de façon que R n'appartienne pas à l'intervalle $(\alpha^{\nu-1} - \varepsilon, \alpha^{\nu-1} + \varepsilon)$ puis K de façon que tous les $K_2/K_1$ soient dans cet intervalle. $\theta$ est alors irrationnel pour les $k_i > K$ et la suite U $(n)$ est bien u. r.

Les conditions du lemme peuvent donc toujours être remplies et $\Pi(t)$ est toujours pseudo-aléatoire lorsque $\alpha$ est irrationnel. L'étude de $\Pi(t)$ lorsque $\alpha$ est rationnel se fait facilement. On aboutit au théorème suivant :

THÉORÈME. — *Le produit de deux fonctions* $f(\alpha t + \xi)$ et $g(\beta t + \eta)$ *de la classe* $\mathcal{C}$ *est une fonction pseudo-aléatoire sauf peut-être lorsque les conditions suivantes sont réalisées :*

$$\mu = \nu, \qquad A p^{\nu} + B q^{\nu} = r \quad (p,\ q \text{ entiers et } r \text{ rationnel}),\ \frac{\alpha}{\beta} = \frac{p}{q}.$$

Le cas d'exception ne peut être évité entièrement; la nature du produit dépend de $\xi$, $\eta$ et des coefficients des termes de degré inférieur à $\nu$. Il est possible que ce produit ne soit pas pseudo-aléatoire. Par exemple si $g(t) = \overline{f(t+\xi)}$ et $\nu \geqq 3$, le produit n'est pas pseudo-aléatoire si $|\xi| < 1$; il est pseudo-aléatoire si $|\xi| \geqq 1$.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) J. BASS et P. KRÉE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1083.

(2) J. BASS, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 87, 1959, p. 1.

(3) J. BASS et J. P. BERTRANDIAS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2457.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Quelques propriétés linéaires des fonctions pseudo-aléatoires.* Note (*) de M. **Jean Bass**, transmise par M. Georges Darmois.

J'ai défini ([1]) les *fonctions pseudo-aléatoires* comme étant des fonctions complexes, bornées, localement intégrables, nulles pour $t < 0$, telles que leur fonction de corrélation

$$\gamma(h) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \bar{f}(t) f(t+h)\, dt$$

existe et soit une fonction continue de $h$, positive pour $h = 0$, nulle pour $h = \infty$.

Les intégrales de Fourier-Stieltjes de fonctions à variation bornée, et en particulier les fonctions presque périodiques, ne sont pas pseudo-aléatoires. Les fonctions de la forme

$$\exp[2i\pi\varphi(\hat{t})],$$

où $\hat{t}$ désigne la partie entière de $t$, et où $\varphi$ est un polynome de degré $\nu \geqq 2$ dont le terme en $t^\nu$ a un coefficient irrationnel (polynome de Weyl), sont pseudo-aléatoires.

Dans leur ensemble, les fonctions pseudo-aléatoires n'ont pas de propriétés algébriques simples. En particulier, elles ne constituent pas un espace vectoriel. Elles n'ont pas non plus de propriétés topologiques simples. Une suite de fonctions pseudo-aléatoires peut converger en chaque point sans que la fonction limite soit pseudo-aléatoire, comme le montre l'exemple de la suite

$$f_\nu(t) = \exp[2i\pi\varphi_\nu(\hat{t})], \qquad \varphi_\nu(t) = 1 + \ldots + \frac{a^\nu t^\nu}{\nu!}, \qquad \nu \to \infty,$$

lorsque $a$ est le logarithme d'un entier $\geqq 2$ ou d'un nombre de M. Pisot.

Elles admettent cependant quelques propriétés linéaires générales. J'ai déjà signalé ([2]) que, si $f(t)$ est une fonction pseudo-aléatoire quelconque, et $\sigma(t)$ une fonction à variation bornée, la fonction

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t-s)\, d\sigma(s)$$

est pseudo-aléatoire. Je vais démontrer le théorème suivant :

Théorème. — *Si $f(t) = \exp[2i\pi\varphi(\hat{t})]$, où $\varphi$ est un polynome de Weyl, et si $\sigma(\alpha)$ est une fonction à variation totale bornée, la fonction*

$$g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\alpha t)\, d\sigma(\alpha)$$

*est la somme d'une constante $c_0$, saut de $\sigma(\alpha)$ à l'origine, d'une fonction $g_1(t)$*

*de moyenne quadratique nulle, et d'une fonction pseudo-aléatoire de la forme*

$$g_2(t) = \sum_k c_k \exp\left[2i\pi\varphi\left(\widehat{\alpha_k t}\right)\right],$$

*où les* $\alpha_k$ *sont les points de discontinuité de* $\sigma(\alpha)$, o *excepté, et où les* $c_k$ *sont les sauts correspondants. Si* $c_0 = 0$, $g$ *et* $g_2$ *ont pour fonction de corrélation commune*

$$\gamma_g(h) = \sum_k |c_k|^2 \gamma(\alpha_k h),$$

*où* $\gamma(h)$ *est la fonction de corrélation de Khintchine, égale à* $1 - |h|$ *si* $|h| < 1$, *à* o *si* $|h| \geqq 1$. $g$ *est alors pseudo-aléatoire ainsi que* $g_2$, *mais* $g - g_2$ *ne l'est pas.*

*Démonstration :*

$$\gamma_g(h) = \iint_{-\infty}^{\infty} d\sigma(\alpha)\, d\sigma(\beta) \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \exp 2i\pi\left[\varphi\left(\widehat{\beta t + \beta h}\right) - \varphi\left(\widehat{\alpha t}\right)\right] dt.$$

On sait ([3]) que la moyenne qui figure sous le signe $\iint$ est nulle sauf si $\beta = \alpha$, auquel cas elle est égale à $\gamma(\alpha h)$. On pose

$$\sigma(\alpha) = \sigma_1(\alpha) + \sigma_2(\alpha),$$

$\sigma_1(\alpha)$ étant une fonction continue et $\sigma_2(\alpha)$ une fonction de sauts. $\gamma_g(h)$ devient somme de quatre termes. Comme l'intégration est limitée à la première bissectrice, les trois premiers fournissent une contribution nulle, et il reste bien

$$\gamma_g(h) = |c_0|^2 + \sum_k |c_k|^2 \gamma(\alpha_k h), \qquad \alpha_k \neq 0.$$

Si $c_0 = 0$, $\gamma_g(h)$ tend vers zéro avec $1/h$. On peut mettre $g(t)$ sous la forme

$$g(t) = c_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[2i\pi\varphi\left(\widehat{\alpha t}\right)\right] d\sigma_1(\alpha) + \sum_k c_k \exp\left[2i\pi\varphi\left(\widehat{\alpha_k t}\right)\right].$$

Le second terme a une fonction de corrélation identiquement nulle. C'est donc une fonction de moyenne quadratique nulle. Le troisième terme est pseudo-aléatoire. Si $c_0 = 0$, $g(t)$ est elle-même pseudo-aléatoire.

*Remarque* 1. — Cette décomposition des *fonctions pseudo-aléatoires* est tout à fait comparable à celle des *intégrales de Fourier-Stieltjes* en somme d'une constante, d'une fonction nulle en moyenne quadratique (somme d'une intégrale de Fourier ordinaire et d'une intégrale singulière) et d'une *fonction presque périodique* de la forme

$$\sum_k c_k \exp(2i\pi\alpha_k t).$$

La fonction de base des fonctions presque périodiques est exp $(it)$, qui est en même temps la fonction de corrélation de base. Pour les fonctions pseudo-aléatoires considérées, la fonction de base est l'une quelconque des fonctions $\exp[2i\pi\varphi(\hat{t})]$, auxquelles correspond la fonction de corrélation de Khintchine $\gamma(h)$.

*Remarque* 2. — $\gamma_g(h)$ est une *fonction convexe*. Il est connu (4) que toute fonction de corrélation convexe peut être arbitrairement approchée par les fonctions $\gamma_g(h)$.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) *Bull. Soc. math. Fr.*, 87, 1959, p. 1.

(2) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1217.

(3) J. P. Bertrandias, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 263.

(4) D. Dugué et M. Girault, *Ann. Inst. Stat. Univ. Paris*, 4, 1955.

FONCTIONS SPÉCIALES. — *Fonctions elliptiques et transformation de Fourier et de Mellin.* Note (*) de M. **Pierre Barrucand**, présentée par M. Henri Villat.

Soit $c$ un nombre réel $0 < c < 1$ et $\operatorname{sn}(u, k)$, $\operatorname{cn}(u, k)$, $\operatorname{sc}(u, k)$, ... les douze fonctions elliptiques de Jacobi, quotients des quatre fonctions $\theta$ prises deux à deux. Les notations E, K, K′, $k$, $k'$, $q$ ont leur signification habituelle. De plus

$$\frac{K'}{2K} = \gamma, \qquad q = e^{-2\pi\gamma}, \qquad y = \gamma \log x, \qquad w = \frac{2Ky}{\pi} = \frac{K'}{\pi} \log x.$$

Enfin

$$\chi(n) = \sin\frac{\pi n}{2}.$$

Considérons l'équation intégrale

$$(1) \qquad \int_0^\infty f(x) x^{s-1} = \frac{\pi}{\sin \pi s} \operatorname{sn}(2Ks, k) = F(s), \qquad \text{avec} \quad 0 < \text{P. R.}\,(s) < 1.$$

Par la formule d'inversion de Mellin on a

$$(2) \qquad f(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} F(s) x^{-s}\, ds,$$

mais

$$\operatorname{sn}(u + 2K) = -\operatorname{sn} u \qquad \text{donc} \quad F(s+1) = F(s)$$

et par suite

$$f(x) = \frac{\varphi(x)}{1-x} \qquad \text{si} \quad \varphi(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_A F(s) x^{-s}\, ds.$$

Le signe $\int_A$ indique que la sommation s'étend uniquement aux résidus des pôles situés sur l'axe imaginaire et d'ordonnées $(2n+1)\gamma$. Mais

$$\operatorname{sn}[u + (2n+1)iK'] = (k \operatorname{sn} u)^{-1}.$$

Par conséquent si $n'$ désigne uniquement un entier impair,

$$\varphi(x) = \sum \frac{\pi\, e^{-n'iy}}{2Kki \operatorname{sh}(\pi n' \gamma)},$$

soit

$$(3) \qquad \varphi(x) = \sum_{+1}^{\infty} -\frac{\pi}{2Kki} \frac{4q^{\frac{n'}{2}}}{1-q^{n'}} \sin(n'y),$$

c'est-à-dire très précisément le développement en série trigonométrique de $-\operatorname{sn} w$, car

$$\frac{2kK}{\pi} \operatorname{sn}\left(\frac{2K}{\pi} y\right) = \sum_1^\infty \frac{4q^{n'^2}}{1-q^{n'}} \sin(n'y)$$

On a donc pour solution de l'équation (1)

$$(4)\qquad f(x) = \frac{\operatorname{sn}\left(\frac{K'\log x}{\pi}, k\right)}{x - 1}.$$

De même, de

$$(1\ bis)\qquad \int_0^\infty f_1(x)\,x^{s-1}\,dx = \frac{\pi}{\sin\pi s}\operatorname{cn}(2Ks, k) = F_1(s) \qquad \text{si}\quad 0 < \text{P. R.}\ (s) < 1,$$

on déduira

$$F_1(s+1) = F_1(s)$$

et puisque

$$\operatorname{cn}(u + iK') = -\frac{i}{k}\operatorname{ds} u, \qquad \operatorname{cn}(u + 3iK') = \frac{+i}{k}\operatorname{ds} u, \qquad \ldots,$$

on aura finalement

$$(4\ bis)\qquad f_1(x) = \frac{\operatorname{cd}\left(\frac{K'\log x}{\pi}, k\right) - 1}{x - 1}.$$

Le terme complémentaire 1 est dû au pôle réel qui appartient à la composante $\pi/\sin\pi s$ de $F_1(s)$; la série trigonométrique utilisée est

$$\frac{2Kk}{\pi}\operatorname{cd}\left(\frac{2K}{\pi}y\right) = \sum_1^\infty \chi(n)\,\frac{4q^{\frac{n}{2}}}{1-q^n}\cos(ny).$$

L'équation

$$(1\ ter)\qquad \int_0^\infty f_2(x)\,x^{s-1}\,dx = \frac{\pi}{\sin\pi s}\operatorname{dn}(2Ks) = F_2(s) \qquad \text{si}\quad 0 < \text{P. R.}\ (s) < 1$$

se résoudra par

$$\operatorname{dn}(u + K) = \operatorname{dn} u, \qquad \text{d'où}\qquad F(s+1) = -F(s),$$
$$\operatorname{dn}(u + iK') = -i\operatorname{cs} u, \qquad \operatorname{dn}(u + 3iK') = +i\operatorname{cs} u.$$

La série trigonométrique utilisée est la même que dans le cas précédent au facteur $k^{-1}$ près et par suite

$$(4\ ter)\qquad f_2(x) = \frac{1 - k\operatorname{cd}\left(\frac{K'\log x}{\pi}, k\right)}{1 + x}.$$

Considérons enfin l'équation

$$(5)\qquad \int_0^\infty g(x)\,x^{s-1}\,dx = \frac{\pi}{\sin\pi s}\operatorname{ns}(2Ks, k) = G(s).$$

On a $G(s+1) = G(s)$ et il y a un pôle double situé sur l'origine et des pôles simples sur l'axe imaginaire et d'ordonnées $2n\gamma$. On a

$$g(x) = \frac{\psi(x)}{1 - x} \qquad \text{et} \qquad \psi(x) = \frac{1}{2\pi i}\int_A G(s)\,x^{-s}\,ds.$$

Partant

$$\psi(x) = -\frac{\log x}{2K} + \sum_{-\infty}^{+\infty}{}' \pi[2iK\,\text{sh}(2\pi n\gamma)]^{-1} e^{-2iny}$$

puisque $ns(u+2iK') = nsu$. L'apostrophe $\Sigma'$ indique l'omission du terme $n = 0$. Finalement on est ramené au développement

$$\frac{2K}{\pi} Z\left(\frac{2K}{\pi} y\right) = \sum \frac{4q^n}{1-q^{2n}} \sin(2ny) \qquad \text{et} \qquad -\psi(x) = \frac{\log x}{2K} + Z\left(K'\frac{\log x}{\pi}, k\right),$$

Z étant la fonction de Jacobi de seconde espèce $\int_0^u \text{dn}^2 u\, dn - (E/K)u = Z(u)$. Cette fonction n'est périodique que sur l'axe réel et ses parallèles.

La solution de (5) est donc

$$(6) \qquad g(x) = \frac{\dfrac{\log x}{2K} + Z\left(\dfrac{K'\log x}{\pi}, k\right)}{x-1} = \frac{Z^*\left(\dfrac{K'\log x}{\pi}, k\right)}{x-1}.$$

La fonction $Z^*$ n'est autre que la fonction $\zeta$ de Glaisher qui est périodique sur l'axe imaginaire et ses parallèles.

Il est facile de passer de la transformation de Mellin à celle de Fourier. Posons dans nos équations

$$s = \frac{1}{2} + it, \qquad \log x = 2\pi z.$$

Nous avons alors quatre nouvelles équations que le manque de place nous oblige à sous-entendre ici

L'une de ces formules fournit une intéressante relation d'autoréciprocité ([1]) gauche c'est-à-dire avec changement de signe par rapport au noyau de Fourier $2\cos 2\pi z$ si $k = \sqrt{2}/2$ ([1]).

(*) Séance du 4 janvier 1960.

([1]) TANNERY et MOLK, *Fonctions Elliptiques*, Paris, 1902 (4 vol.); MAGNUS et OBERHETTINGER, *Formulas and Theorems...*, New York, 1949, p. 98 et suiv. ...; J. GLAISHER, *Messenger of Math.*, 11, 15 et 17 (surtout t. 15).

GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Sur les polyèdres rationnels à n dimensions* (1). Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

Un décompte de points entiers donne le volume intérieur ou périphérique d'un polyèdre rationnel. Soient $i_\alpha$ et $p_\alpha$ les nombres de points du réseau associé $R_\alpha$ situés dans et sur un polyèdre K-dimensionnel $(1/m)$-entier. On obtient $i$ pour tout indice $n$, si on le connaît pour les indices $r$, $r+m$, $r+2m$, ..., $r+Km$, où $r$ est le reste de $n$ par $m$. De même pour $p$.

*Définitions.* — Un polyèdre P est *rationnel*, s'il est entier dans un réseau $R_n$ associé au réseau fondamental R. Si l'indice $n$ est le plus petit possible, P est dit $(1/n)$-*entier*. Si P a $k$ dimensions, il reste $(1/n)$-entier par les translations de vecteur $(t_1/n, t_2/n, \ldots, t_k/n)$, où chacun des entiers $t_1, t_2, \ldots, t_k$ parcourt la suite 0, 1, 2, ..., $n-1$. On appelle *excès moyen* de P la moyenne arithmétique des excès des $n^k$ polyèdres obtenus par ces translations. *Une homothétie est dite entière* si son rapport et son centre le sont.

Théorème 1. — *L'excès moyen d'un polygone $(1/n)$-entier est $1/n^2$.*

Soient $i_m$ et $p_m$ les nombres de points de R dans et sur $P_m$ [un des $n^2$ polygones déduits de P par les translations $(t_1/n, t_2/n)$], S son aire réticulaire et $\Delta_m$ son excès. Donc $\Sigma\Delta_m = \Sigma i_m + 1/2\, \Sigma p_m - n^2 S$. Soient $i'$, $p'$, S' les caractéristiques de P dans $R_n$. Chaque point de $R_n$ devient entier dans R par une et une seule des translations. Donc $i' = \Sigma i_m$, $p' = \Sigma p_m$ et comme $S' = n^2 S$, $\Sigma\Delta_m = i' + (p'/2) - S' = 1$. Par un raisonnement analogue :

Théorème 2. — *L'excès moyen d'un polyèdre $(1/n)$-entier de k dimensions est $\Delta'/n^k$, $\Delta'$ étant son excès dans $R_n$.*

Théorème 3. — *Le volume intérieur ou périphérique de tout polyèdre rationnel k-dimensionnel peut être déterminé par un décompte de points entiers.*

Un polyèdre $(1/n)$-entier dans R est entier dans $R_n$ : on peut calculer V et $V_F$ par les théorèmes 5 et 10 de [23].

Théorème 4. — *Soit P un polygone $(1/m)$-entier d'aire réticulaire* S, $P_n$ *son homologue dans une homothétie entière de rapport n, $p_n$ et $i_n$ les nombres de points entiers sur et dans $P_n$ d'excès $\Delta_n$. Pour les entiers n congrus de module m, $p_n$ et $\Delta_n$ sont des binomes du premier degré en n et $i_n$ est un trinôme du second degré. De façon précise :*

*Posons $i_k - S_k = d_k$, où $S_k$ est l'aire réticulaire de $P_k$ et $i_k + p_k = j_k$. Si $n = qm + r$, alors*

$$p_n - p_r = q(p_{m+r} - p_r), \qquad \Delta_n - \Delta_r = q(\Delta_{m+r} - \Delta_r), \qquad d_n - d_r = q(d_{m+r} - d_r) \quad (^2),$$

$$p_n = \frac{p_{m+r} - p_r}{m} n - \frac{r\, p_{m+r} - (m+r)\, p_r}{m},$$

$$i_n = S n^2 + \frac{d_{m+r} - d_r}{m} n - \frac{r\, d_{m+r} - (m+r)\, d_r}{m},$$

$$p_{2m+r} - 2p_{m+r} + p_r = 0, \qquad i_{2m+r} - 2i_{m+r} + i_r = j_{2m+r} - 2j_{m+r} + j_r = 2m^2 S = 2S_m.$$

*Remarques.* — 1° *Éventuellement $p_n$ ou $\Delta_n$ peuvent être identiquement nuls.*

2° *Les formules restent valables pour* $r = 0$, en convenant que $p_0 = 0$ et $\Delta_0 = d_0 = 1$.

Pour démontrer la première formule, nous distinguerons deux cas :

1° $P_r$ *n'a pas de sommet entier.* — Soient $A_1B_1$, $A_2B_2$, $A_3B_3$ les segments homologues du côté AB de P dans les homothéties entières de centre O et de rapports $r$, $m+r$, $qm+r$. Prenons sur $A_2B_2$ et $A_3B_3$ les points $C_2$ et $C_3$ tels que $\overrightarrow{C_2B_2} = \overrightarrow{C_3B_3} = \overrightarrow{A_1B_1}$. Ces vecteurs qui se correspondent par des translations entières, portent le même nombre de points entiers. Comme $\overrightarrow{A_3C_3} = q\overrightarrow{A_2C_2}$ et que $A_2$ et $A_3$ sont des points non entiers, $\overrightarrow{A_3B_3}$ porte $q$ fois plus de points entiers que $\overrightarrow{A_2C_2}$.

2° *Certains sommets de* $P_r$ *sont entiers.* — Si $A_1$ est un tel sommet, $A_2$ et $A_3$ sont aussi entiers. Donc ces trois points ne comptent pas dans les différences $p_{n+r} - p_r$ et $p_n - p_r$.

Pour la formule en $\Delta$ nous distinguerons encore les deux cas précédents et nous supposerons d'abord que O est intérieur à P. Il suffit de montrer que $\Delta_{(q+1)m+r} - \Delta_{qm+r} = \Delta_{m+r} - \Delta_r$.

1° Ces deux différences sont égales aux excès $\Delta_{C'}$, $\Delta_C$ des couronnes limitées l'une par les contours de $P_{(q+1)m+r}$ et de $P_{qm+r}$, l'autre par ceux de $P_{m+r}$ et de $P_r$. Soient $A_1B_1$, $A_2B_2$, $A_3B_3$, $A_4B_4$ les homologues du côté AB de P dans les homothéties de centre O et de rapports $r$, $m+r$, $qm+r$, $(q+1)m+r$. Prenons sur $A_3B_3$ et $A_4B_4$ les points $C_3$ et $C_4$ tels que $\overrightarrow{A_3C_3} = \overrightarrow{A_1B_1}$ et $\overrightarrow{C_4B_4} = \overrightarrow{C_3B_3}$. Le trapèze $A_3C_3C_4A_4$ est en translation entière du trapèze $A_1B_1B_2A_2$ ou T. Le parallélogramme $C_3B_3B_4C_4$, qui a pour côtés des vecteurs entiers, se déduit d'un parallélogramme entier par une translation non entière. Son excès $\Delta_F$ est donc nul ([10], th. 1). Donc par le lemme de [14]

$$\Delta_{C'} = \Sigma\Delta_T + \Sigma\Delta_F = \Sigma\Delta_T = \Delta_C.$$

2° Si $A_1$, par exemple, est entier, $\overrightarrow{A_1A_2}$ et $\overrightarrow{A_3A_4}$ sont à extrémités entières. Le lemme donne

$$\Delta_{C'} = \Sigma\Delta_T - 1 + \Sigma\Delta_F \quad \text{et} \quad \Delta_C = \Sigma\Delta_T - 1.$$

Si P ne renferme aucun point entier, on lui accole par un côté un autre polygone $(1/n)$-entier Q, renfermant un point entier O. Le raisonnement précédent s'applique à Q et $Q + P$. On en conclut que la formule en $\Delta$ s'applique encore à P.

Des deux premières formules du théorème 4 on déduit les autres.

Théorème 5 (conjecture). — *Soit P un polygone* $(1/m)$-*entier*, $P_n$ *son homologue dans une homothétie entière de rapport n et* $j_n$ *le nombre de points entiers dans ou sur* $P_n$. *Pour les entiers de la progression* $n = qm - r$

$$j_n = S\,n^2 - \frac{d_{m+r} - d_r}{m}\,n - \frac{r\,d_{m+r} - (m+r)\,dr}{m}.$$

THÉORÈME 6. — *Les théorèmes 4 et 5 s'appliquent aussi à tout polygone $(1/m)$-entier de l'espace situé dans un plan réticulaire.*

Les points du réseau spatial R situés dans le plan réticulaire y forment un réseau $r$. On voit facilement que P est aussi $(1/m)$-entier dans $r$. On peut supposer l'homothétie centrée en un point de $r$, car deux homothéties de rapport $n$ centrés en des points de R donnent des figures en translation entière.

THÉORÈME 7 (conjecture). — *Soit P un polyèdre k-dimensionnel $(1/m)$-entier de volume réticulaire V, $P_n$ le polyèdre déduit de P par une homothétie entière de rapport n et soient $p_n$, $i_n$ les nombres de points entiers sur et dans $P_n$ et $i_n + p_n = j_n$. Pour les entiers de la progression $qm + r$, $p_n$ est un polynome en n de degré $k - 1$ et $i_n$ un polynome $f(n)$ dont le terme de plus haut degré est $Vn^k$. D'où*

$$(i-1)^{(k)} = (j-1)^{(k)} = k!\,m^k V = k!\,V_m, \qquad (i-1)^{(h)} = (j-1)^{(h)} = (p-1^{(h')} = 0 \quad (3)$$

*pour tout entier $h > k$ et tout $h' \geq k$, la puissance symbolique signifiant qu'il faut remplacer $p^\alpha$, $i^\alpha$, $j^\alpha$ par $p_{\alpha m+r}$, $i_{\alpha m+r}$, $j_{\alpha m+r}$ (donc $i^0$ par $i_r$), et*

$$p_n = C_q^{k-1}(q-k+1)(p-1)^{(k-1)}, \qquad i_n = C_q^k(q-k)(i-1)^{(k)}, \qquad j_n = C_q^k(q-k)(j-1)^{(k)},$$

*la puissance symbolique signifiant qu'il faut remplacer $p^\alpha$, $i^\alpha$, $j^\alpha$ par $(p_{\alpha m+r}/q-\alpha,)$ $(i_{\alpha m+r}/q-\alpha)$, $(j_{\alpha m+r}/q-\alpha)$* (donc $i^0$ par $i_r/q$).

*Pour les entiers n de la progression $qm - r$, $j_m = (-1)^k f(-n)$.*

Remarquons que $i_n$ et $p_n$ sont aussi les nombres de points de $R_n$ dans et sur P.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) Suite de la Note [23], *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1281.

(2) $p_{mq-r}+p_r=q(p_{m-r}+p_r)$, $\Delta_{mq-r}-\Delta_r=q(\Delta_{m-r}-\Delta_r)$, $d_{mq-r}-d_r=q(d_{m-r}-d_r)-(q-1)p_r$.

(3) Valables même si $r>m$. *Pour un polyèdre entier k-dimensionnel*

$$(j-1)^{(h)}=0, \qquad (i-1)^{(h)}=(-1)^h-(-1)^{h-k}, \qquad (p-1)^{(h')}=(-1)^{h'-k},$$

où $p_\alpha$, $i_\alpha$, $j_\alpha$ remplacent $p^\alpha$, $i^\alpha$, $j^\alpha$ et 1 remplace $p^0$, $i^0$, $j^0$.

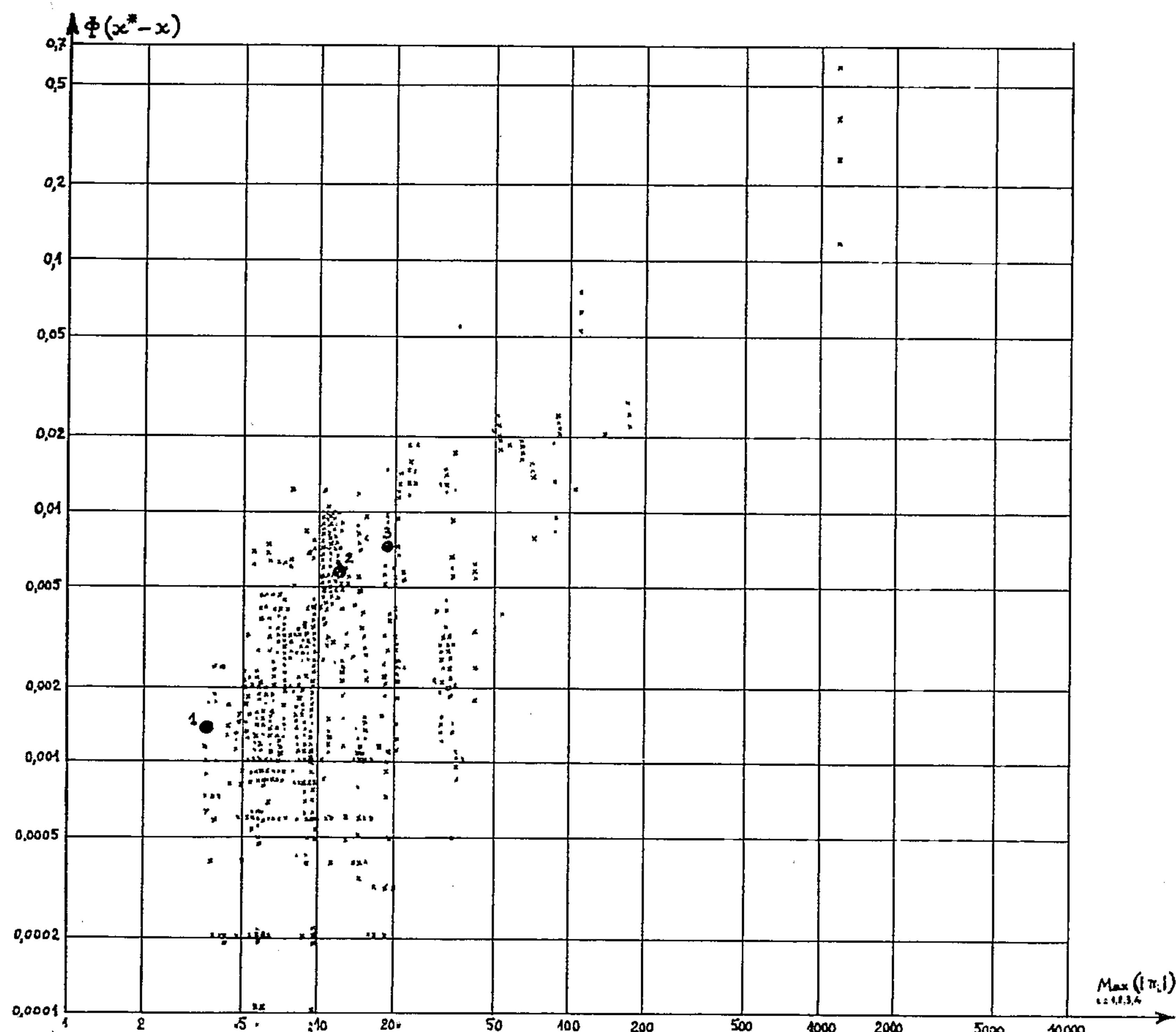
ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Sur le choix des pivots dans l'élimination de Gauss pour la résolution d'un système linéaire.* Note (*) de M. **Noël Gastinel**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les calculs étant conduits en virgule fixe, on établit une forme de « matrice d'erreur », qui met en évidence le rôle des différents pivots utilisés. Résultats d'expérience de calcul.

1. *Notations.* — Le système linéaire est écrit sous la forme

(1) $$Ax = y$$

A matrice $(n, n)$. Par le calcul effectif, en virgule fixe, en supposant qu'aucune erreur n'est faite en addition algébrique, et que les erreurs




d'arrondi en division ou en multiplication, sont de l'ordre de grandeur de quantités connues $e$ et $e'$, on parvient à un système triangulaire

(2) $$Tx = Y;$$

puis la résolution effective de (2) conduit à une solution $x$ qui diffère de la solution exacte de (2) et de la solution exacte de (1) $x^*$. On désignera par $\pi_1, \pi_2, \ldots, \pi_n$ les pivots utilisés dans cette résolution.

2. Soit N une matrice $(n, n)$ n'ayant que des termes nuls au-dessous de sa diagonale, dans les colonnes 1, 2, ..., $k$, $f(M)$ la matrice d'élimination de Gauss telle que $P = f(M).N$, n'ait que des termes nuls au-dessous de sa diagonale dans les colonnes 1, 2, ..., $k$, $k+1$.

On peut alors remarquer que si le calcul effectif de P donne $\bar{P}$, on peut déterminer $\delta N$ telle que

$$\bar{P} = f(N+\delta N).(N+\delta N). \tag{3}$$

En utilisant cette méthode, et tenant compte du retour arrière, et des erreurs qui y sont faites, on a la proposition :

Résoudre avec des erreurs $Ax = y$ (1), c'est résoudre sans erreur le système

$$(A+\delta A)\,x = y + \delta y, \tag{1'}$$

et l'on peut donner une expression rigoureuse de $\delta A$ et $\delta y$.

Des expressions en ordre de grandeur sont :

$$\delta A = e\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 \\ 1 & 0 & 0 & \ldots & 0 \\ 1 & 1 & 0 & \ldots & . \\ . & . & . & \ldots & . \\ 1 & 1 & . & \ldots & 0 \end{vmatrix} . \begin{vmatrix} \pi_1 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & \pi_2 & \ldots & 0 \\ . & . & \ldots & . \\ 0 & . & \ldots & \pi_n \end{vmatrix} + e'\begin{vmatrix} 0 & 0 & . & \ldots & 0 \\ 0 & 1 & 1 & \ldots & 1 \\ 0 & 1 & 2 & \ldots & 2 \\ . & . & . & \ldots & . \\ 0 & 1 & 2 & \ldots & n-1 \end{vmatrix},$$

$$\delta y = e\begin{vmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \\ .. \\ \pi_n \end{vmatrix} + e'\begin{vmatrix} n-1 \\ n-1 \\ \ldots \\ n-1 \end{vmatrix}.$$

3. Il résulte de ces relations, que si $x^* - x = \delta x$

$$\|\delta x\| \leq \frac{\|\delta y\|}{\sqrt{\lambda_n}} + \frac{1}{\lambda_n}M(\delta A)\,\|y\|. \tag{4}$$

Si $\lambda_n$ est la plus grande valeur propre de $A.A^t$; $M(\delta A)$ norme symétrique de $\delta A$; $\|z\|$ désigne la norme euclidienne de $z$.

Cherchant à affaiblir les normes des matrices faisant intervenir les pivots (les facteurs de $e$) on obtient les résultats :

1° Si $\sqrt{\lambda_n}$ est plus grand que $\|y\|$ les erreurs de divisions sont affaiblies par un choix de pivots autour de $\sqrt[n]{\text{dét}(A)}$.

2° Si c'est $\|y\|$ qui est beaucoup plus grand que $\sqrt{\lambda_n}$, l'ordre $n$ du système étant élevé, la règle est plus compliquée : soit M le mineur d'ordre $n-1$ de plus faible valeur absolue tiré du tableau. Le meilleur

choix est obtenu si ce mineur tombe « en tête » de la matrice A, le premier pivot doit alors être pris le plus près possible de

$$[(n-1)!]^{\frac{1}{2(n-1)}}, \quad |M|^{\frac{1}{n-1}}(n-1)^{-\frac{1}{2}},$$

le second le plus près possible de

$$[(n-1)!]^{\frac{1}{2(n-1)}}, \quad |M|^{\frac{1}{n-1}}(n-2)^{-\frac{1}{2}}, \quad \ldots.$$

4. On a étudié les résolutions du système suivant :

$$A = \begin{vmatrix} 0{,}053 & 2{,}0135 & 1{,}0172 & 1{,}4521 \\ 1{,}2142 & 1{,}5676 & 5{,}0431 & 1{,}5834 \\ 2{,}0534 & 7{,}9415 & 6{,}7123 & 2{,}1421 \\ 3{,}9835 & 9{,}1121 & 11{,}3451 & 10{,}4520 \end{vmatrix}, \qquad y = \begin{vmatrix} 12{,}94 \\ 25{,}8123 \\ 46{,}6417 \\ 98{,}051 \end{vmatrix}.$$

dont la solution exacte est formée des nombres 1, 2, 3, 4. La matrice A admet un bon conditionnement [1]. Les calculs se font en virgule fixe à 4 décimales après celle-ci, selon la méthode de Gauss. On a fait exécuter à la machine électronique les $(n!)^2 = 576$ résolutions possibles correspondant aux diverses réorganisations des systèmes intermédiaires. La figure ci-desssus donne le graphique des résultats, confirmant la règle 1° du paragraphe 3, la norme $\Phi(x^* - x)$ de l'erreur est comprise comme fonction de $\max\limits_{i=1,\ldots,n}(\pi_i)$ pour les différentes résolutions.

Le point (1) est relatif à la résolution donnant les pivots les plus près possibles de $\sqrt[n]{\text{dét}(A)}$; le point (2) celui de la règle habituelle du « pivot maximal »; le point (3) celui relatif à la règle contraire.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) N. Gastinel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2707.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Représentation de fonctions numériques au moyen de translatées d'une fonction donnée.* Note (*) de M. **Jacques Arsac**, présentée par M. André Danjon.

On sait que dans certaines conditions on peut approcher une fonction numérique $f$ par des combinaisons linéaires de translatées d'une fonction $g$ que nous appelons étalon. A $f$ on associe la série

$$f(x) \sim \sum_{p=-\infty}^{+\infty} f(p\lambda) g\left(\frac{x}{\lambda} - p\right),$$

où $\lambda$ est un nombre constant positif donné.

Rappelons les cas suivants :

*a.* $g(x) = 1$ pour $-1/2 \leqq x < 1/2$, $g(x) = 0$ pour $x = 1/2$ ou $|x| > 1/2$;

*b.* $g(x) = 1 - |x|$ pour $-1 \leqq x \leqq 1$ et $g(x) = 0$ pour $|x| > 1$ (interpolation linéaire);

*c.* $g(x) = (\sin \pi x)/\pi x$ pour $x \neq 0$ et $g(0) = 1$. On obtient alors la formule de Shannon (¹) moyennant des hypothèses convenables sur $f$.

L'objet de cette Note et de la suivante est d'indiquer des résultats assez généraux et surtout des applications. Ces résultats sont fondés sur deux lemmes qui sont une expression particulière du théorème de Poisson (²).

Soit $y$ une fonction réelle de $x$, bornée, a support compact $[-X, +X]$, Y sa transformée de Fourier

$$Y(u) = \int_{-X}^{+X} y(x)\, e^{2\pi i u x}\, dx.$$

Soit M l'entier défini par $X - (1/2) \leqq M < X + (1/2)$, E l'ensemble des entiers $p$ tels que $|p| \leqq M$.

On désigne par $\varphi_p$ la fonction réelle de période 1 égale à $y$ sur $[p - (1/2),\ p + (1/2)]$.

Lemme 1. — *Soit $s_n(\varphi_p, p)$ la valeur au point $p$ de la somme de Fourier de rang $n$ de $\varphi_p$. Si pour tout $p \in E$, on a*

$$\lim_{n \to \infty} s_n(\varphi_p, p) = \frac{1}{2}[y(p-0) + y(p+0)].$$

*on a aussi*

$$\lim_{n \to \infty} \sum_{-n}^{+n} Y(q) = \sum_{-M}^{+M} \frac{1}{2}[y(p-0) + y(p+0)].$$

*Ceci est réalisé en particulier si pour tout $p \in E$ $y$ admet une dérivée première bornée à droite et à gauche.*

LEMME 2. — *Soit* $\sigma_n(\varphi_p, p)$ *la valeur au point* $p$ *de la somme de Fejer* (1[ière] *moyenne arithmétique*) *de rang* $n$ *de* $\varphi_p$. *Si pour tout* $p \in E$ *on a*

$$\lim_{n \to \infty} \sigma_n(\varphi_p, p) = \frac{1}{2}[y(p-0) + y(p+0)],$$

*on a aussi*

$$\lim_{n \to \infty} \sum_{-n}^{+n} \left(1 - \frac{|q|}{n+1}\right) Y(q) = \sum_{-M}^{+M} \frac{1}{2}[y(p-0) + y(p+0)].$$

Le premier résultat qui suit concerne la représentation exacte d'une fonction tandis que le second qui fera l'objet d'une prochaine Note concerne son approximation au moyen des translatées d'une fonction étalon.

THÉORÈME 1. — *Soit* $f$ *une fonction numérique définie sur* R, *indéfiniment dérivable, pour laquelle existe un entier positif* $r$ *tel que* $|f(x)| = o(|x|^r)$ *pour* $|x| \to \infty$. *De plus,* $f$ *est la transformée de Fourier (en abrégé T. F.) d'une fonction ou distribution à support compact* $[-a, +a]$.

Soit d'autre part $g$ une fonction numérique pour laquelle existe un nombre $\beta > 0$ tel que $g(x) = o(|x|^{-r-\beta-1})$ pour $|x| \to \infty$ ; en outre, $g$ est la T. F. d'une fonction $G(u)$ bornée à support compact $[-b, +b]$ $(b \geq 1/2)$ et vérifiant $G(u) = 1$ pour $|u| \leq 1 - b$.

Dans ces conditions, si $\lambda = (1 - b)/a$ :

$$f(x) = \lim_{n \to \infty} \sum_{-n}^{+n} \left(1 - \frac{|p|}{n+1}\right) f(p\lambda) g\left(\frac{x}{\lambda} - p\right).$$

Soit en effet $h$ la fonction de $z$ (réel) définie par

$$h(z) = f(z\lambda) g\left(\frac{x}{\lambda} - z\right),$$

$h \in L$ quels que soient $x$ et $\lambda$. Elle a donc une T. F. $H(u)$ continue, définie par

$$H(u) = \left[\frac{1}{\lambda} F\left(\frac{u}{\lambda}\right)\right] \star \left[G(-u) e^{\frac{2\pi iux}{\lambda}}\right]$$

($\star$ dénote le produit de convolution). Cette fonction a pour support le compact $[-b - a\lambda, b + a\lambda]$, c'est-à-dire $[-1, +1]$ avec le choix qu'on a fait de $\lambda$. Il en résulte que $H(1) = H(-1) = 0$. Par le lemme 2, il vient

$$\lim_{n \to \infty} \sum_{-n}^{+n} \left(1 - \frac{|p|}{n+1}\right) f(p\lambda) g\left(\frac{x}{\lambda} - p\right) = H(0).$$

Que F soit une fonction ou une distribution,

$$H(0) = \langle F(u), G(u\lambda) e^{-2\pi iux} \rangle.$$

Comme $G(u) = 1$ pour $|u| \leq 1 - b$ et $b + a\lambda = 1$, $G(u\lambda) = 1$ sur le support de F. $H(0) = \langle F(u), e^{-2\pi iux} \rangle = f(x)$, ce qui établit le théorème.

*Remarque.* — Si H $(u)$ admet une dérivée première bornée à droite et à gauche de o, ou si la série ci-dessous converge

$$\lim_{n\to\infty}\sum_{-n}^{+n} f(p\lambda)g\left(\frac{x}{\lambda}-p\right)=f(x).$$

*Exemples :*

1° $b = 1/2$ :

$$G(u)=1 \quad \text{si } |u|\leqq\frac{1}{2}; \qquad G(u)=0 \quad \text{si } |u|>\frac{1}{2}; \qquad g(x)=\frac{\sin\pi x}{\pi x};$$

2° $b > 1/2$ :

$$G(u)=1 \quad \text{si } |u|\leqq 1-b; \qquad G(u)=\frac{b-|u|}{2b-1} \quad \text{si } 1-b<|u|<b;$$

$$G(u)=0 \quad \text{si } |u|>b; \qquad g(x)=\frac{\sin\pi x}{\pi x}\,\frac{\sin(2b-1)\pi x}{(2b-1)\pi x}.$$

On retrouve une formule de R. P. Boas ([3]).

3° G $(u) = 1$ pour $|u| \leqq 1 - b$ et G $(u) = 0$ pour $|u| > b > 1/2$. On raccorde ces deux parties par deux arcs de parabole entre $1 - b$ et $1/2$, et $1/2$ et $b$ de façon que G $(u)$ ait une dérivée première continue en tout point :

$$g(x)=\frac{\sin\pi x}{\pi x}\left[\frac{\sin\left(b-\frac{1}{2}\right)\pi x}{\left(b-\frac{1}{2}\right)\pi x}\right]^2.$$

(*) Séance du 4 janvier 1960.

([1]) C. E. Shannon, *Proc. Inst. Rad. Engrs*, 37, n° 1, janvier 1949.

([2]) E. C. Titchmarsh, *Theory of Fourier Integrals*, Oxford, 1948.

([3]) R. P. Boas Jr, *Entire Functions*.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Temps d'atteinte des groupes finaux dans les chaînes de Markov.* Note (*) de M. **Aimé Fuchs**, transmise par M. Georges Darmois.

On considère une chaîne de Markov discrète, homogène dans le temps, à un nombre *fini* d'états. Soit $P = \{P_{ij}\}$ la matrice des probabilités de passage en une épreuve et $P^n = \{P^n_{ij}\}$ sa $n^{\text{ième}}$ itérée. Soit $Q^n_{ij}$ la probabilité pour que, partant de l'état $i$, on arrive dans l'état $j$ pour la première fois après $n$ épreuves; la somme $q_{ij} = \sum_{k=1}^{\infty} Q^k_{ij}$ sera alors la probabilité pour que, partant de $i$, on arrive dans $j$ après un nombre d'épreuves non spécifié.

On définit le temps d'atteinte moyen $M_{ij}$ de l'état $j$ à partir de l'état $i$ de la façon suivante :

*a.* $M_{ij} = \infty$ si $q_{ij} < 1$;

*b.* $M_{ij} = \sum_{n=1}^{\infty} n\, Q^n_{ij}$ si $q_{ij} = 1$.

On définit de même le temps d'atteinte moyen $M_{iG}$ d'un ensemble quelconque d'états G à partir de l'état $i$ en remplaçant $Q^n_{ij}$ par $Q^n_{iG} = \sum_{j \in G} Q^n_{ij}$.

Rappelons qu'un état $i$ est dit *final* si pour tout $j$ tel que $q_{ij} > 0$ on a $q_{ji} > 0$; il est dit *de passage* dans le cas contraire, c'est-à-dire s'il existe $j$ tel que $q_{ij} > 0$ et $q_{ji} = 0$. La relation

$$R(i, j) = \begin{cases} \text{ou } (i = j) \\ \text{ou } (q_{ij} > 0 \text{ et } q_{ji} > 0) \end{cases}$$

entre les états est une relation d'équivalence. Les classes d'équivalence mod R s'appellent groupes indécomposables. On sait qu'il y en a de deux sortes : les *groupes finaux* dont chacun ne contient que des états finaux et les *groupes de passage* dont chacun ne contient que des états de passage.

Dans le cas actuel où la chaîne est susceptible de ne prendre qu'un nombre *fini* d'états, il y a au moins un groupe final; nous supposerons qu'il y ait au moins un état de passage.

Désignons par $F_1, \ldots, F_n$ les groupes finaux distincts qui forment un ensemble $\mathcal{F}$ d'états et par $\mathcal{C}$ l'ensemble des états de passage. On a $\mathcal{F} \neq \emptyset$ et nous supposerons $\mathcal{C} \neq \emptyset$.

Soit alors F un groupe final spécifié ou une réunion de groupes finaux (c'est-à-dire un ensemble *fermé* d'états). $q_{iF} = \sum_{j \in F} q_{ij}$ est alors la probabilité d'absorption par l'ensemble F en partant de l'état $i$.

LEMME. — *La probabilité d'absorption $q_{iF}$ est donnée par*

$$q_{iF} = \Pi_{iF} = \sum_{j \in F} \Pi_{ij} \quad \text{où} \quad \Pi_{ij} = \lim_{n \to \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n} P_{ij}^{k}. \tag{1}$$

*On en déduit en particulier* $q_{i\mathcal{F}} = 1$.

Nous nous proposons de chercher le temps d'atteinte moyen $M_{iF}$ de l'ensemble F à partir de l'état $i \in \mathcal{T}$.

THÉORÈME 1. — *Prenons pour ensemble* F *l'ensemble* $\mathcal{F}$ *de tous les groupes finaux. Alors* $\forall i \in \mathcal{T}$ *le temps d'atteinte moyen* $M_{i\mathcal{F}}$ *est* fini *et est donné par la formule*

$$M_{i\mathcal{F}} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} P_{i\mathcal{T}}^{n} \quad \text{où} \quad P_{i\mathcal{T}}^{n} = \sum_{j \in \mathcal{T}} P_{ij}^{n}. \tag{2}$$

THÉORÈME 2. — *Prenons pour ensemble* F *un groupe final quelconque ou une réunion de groupes finaux. Alors pour* $i \in \mathcal{F}$ *le temps d'atteinte moyen* $M_{iF}$ *est infini ou fini suivant que* $\Pi_{iF} < 1$ *ou* $\Pi_{iF} = 1$; *dans le dernier cas il est en outre égal à* $M_{i\mathcal{F}}$.

D'autre part, comme $\{\Pi_{ij}\}$ est une matrice stochastique, il résulte de $\Pi_{iF} = 1$ que $\Pi_{iF'} = 0$ pour tout groupe final F′ distinct de F. On en conclut que, pour $i \in \mathcal{T}$ il existe au plus un groupe final $F(i)$ tel que $M_{iF(i)} < \infty$; il peut ne pas en exister comme nous le verrons par un exemple à la remarque 2.

*Remarque* 1. — Supposons que la chaîne ne comprenne qu'un seul groupe final réduit à un seul élément $j$ (nécessairement absorbant) et un nombre quelconque $\geqq 1$ d'états de passage. Alors $\mathcal{F} = \{j\}$ et (2) s'écrit

$$M_{ij} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} P_{i\mathcal{T}}^{n} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (1 - P_{ij}^{n}) = 1 - s_{ij},$$

en posant

$$s_{ij} = \sum_{n=1}^{\infty} (P_{ij}^{n} - 1) = \sum_{n=1}^{\infty} (P_{ij}^{n} - \Pi_{j}).$$

(On a $1 = \Pi_j = \Pi_{ij}$, $\forall i$ puisqu'on est dans le cas régulier et que $j$ est le seul état final.)

On retrouve un résultat de A. Fuchs [1].

*Remarque* 2. — Problème de la ruine des joueurs. Soient deux joueurs A et B qui jouent des parties indépendantes à un certain jeu tel que, pour chaque partie les probabilités respectives de gain sont $p$ pour A, $q$ pour B ($0 < p < 1$, $p + q = 1$). Les enjeux sont de 1 franc par partie; on suppose qu'au début du jeu les deux joueurs possèdent un total de $a$ francs ($a$ entier $\geqq 2$). On caractérisera l'état du jeu à un instant donné par la fortune $i$ du joueur A à cet instant. Le jeu se poursuit jusqu'à ce que le capital de A soit 0 ou $a$ (0 : A est ruiné; $a$ : B est ruiné). Nous sommes en

présence d'une chaîne de Markov du type étudié, pouvant prendre $a + 1$ états : $0, 1, \ldots, a$. La matrice P est évidente.

On vérifie que l'ensemble des états se décompose en deux groupes finaux se réduisant chacun à un seul état, à savoir : $F_1 = \{0\}$, $F_2 = \{a\}$ et en un groupe de passage $\mathcal{C} = \{1, \ldots, a - 1\}$. Posons

$$\mathcal{F} = F_1 \cup F_2 = \{0\} \cup \{a\},$$

on a classiquement, $\forall i \in \mathcal{C}$

$$q_{i0} < 1, \qquad q_{ia} < 1, \qquad q_{i\mathcal{F}} = q_{i0} + q_{ia} = 1.$$

Il résulte alors du lemme et des théorèmes 1 et 2 que $M_{i0} = \infty$, $M_{ia} = \infty$ mais $M_{i\mathcal{F}} < \infty$. En d'autres termes, le temps moyen pour qu'un joueur *spécifié* soit ruiné à partir de l'état $i \in \mathcal{C}$ est toujours infini mais le temps moyen pour que *l'un* des joueurs soit ruiné à partir de l'état $i \in \mathcal{C}$ est toujours fini.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) *Public. Inst. Stat. Univ. Paris*, 7, n° 2, 1958.

MAGNÉTOAÉRODYNAMIQUE. — *Écoulement d'un fluide conducteur en présence du champ magnétique créé par un courant électrique rectiligne indéfini, et sa détermination par la méthode des analogies rhéoélectriques.* Note (*) de M. **Gérard Hacques**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans l'espace $Oxyz$, considérons l'écoulement d'un fluide parfait, doué de la conductivité électrique constante $\sigma$, au sein duquel règne l'induction magnétique B d'origine extérieure (électroaimant, solénoïde, etc.) [1]. Supposons que le fluide, incompressible et de masse spécifique $\rho$, ait atteint un mouvement permanent sous l'action des forces électromagnétiques induites.

Si $p$ et V désignent la pression et la vitesse du fluide et si $j = \sigma \mathrm{V} \wedge \mathrm{B}$ représente le vecteur courant induit, l'équation qui régit l'écoulement s'écrit

$$\rho(\mathrm{V}\,\mathrm{grad})\,\mathrm{V} = -\,\mathrm{grad}\,p + j \wedge \mathrm{B},$$

en ne tenant pas compte des champs magnétiques induits considérés ici comme des perturbations négligeables.

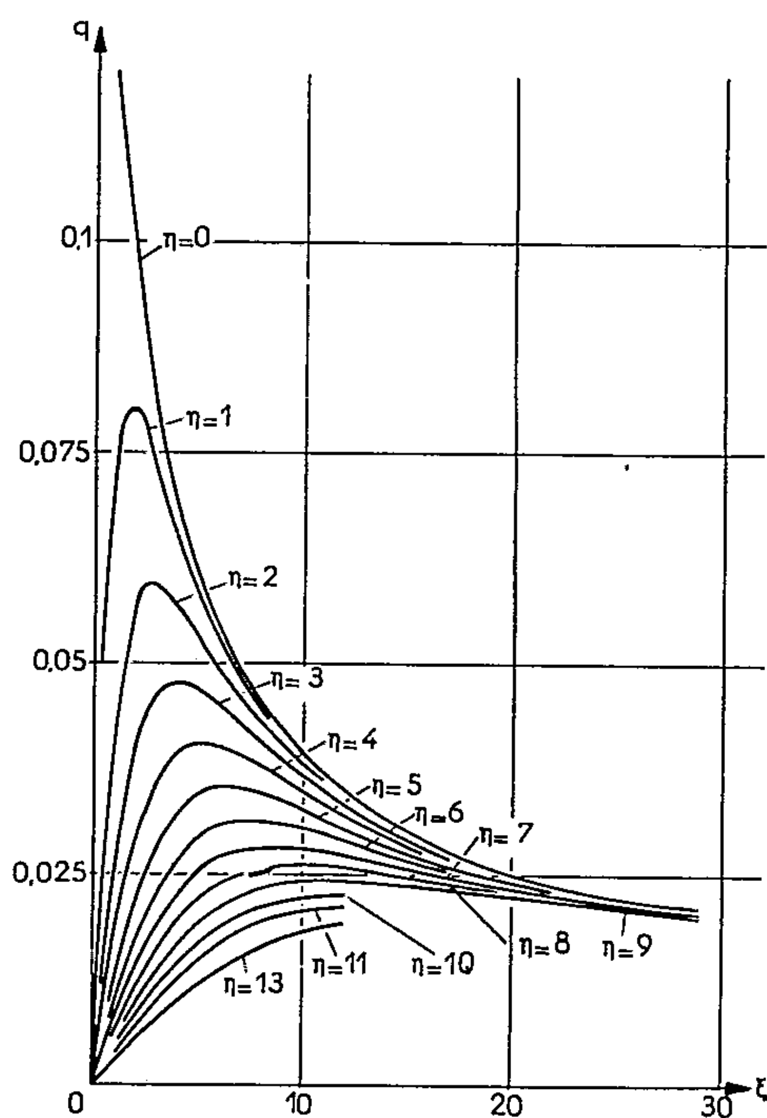


Fig. 1.

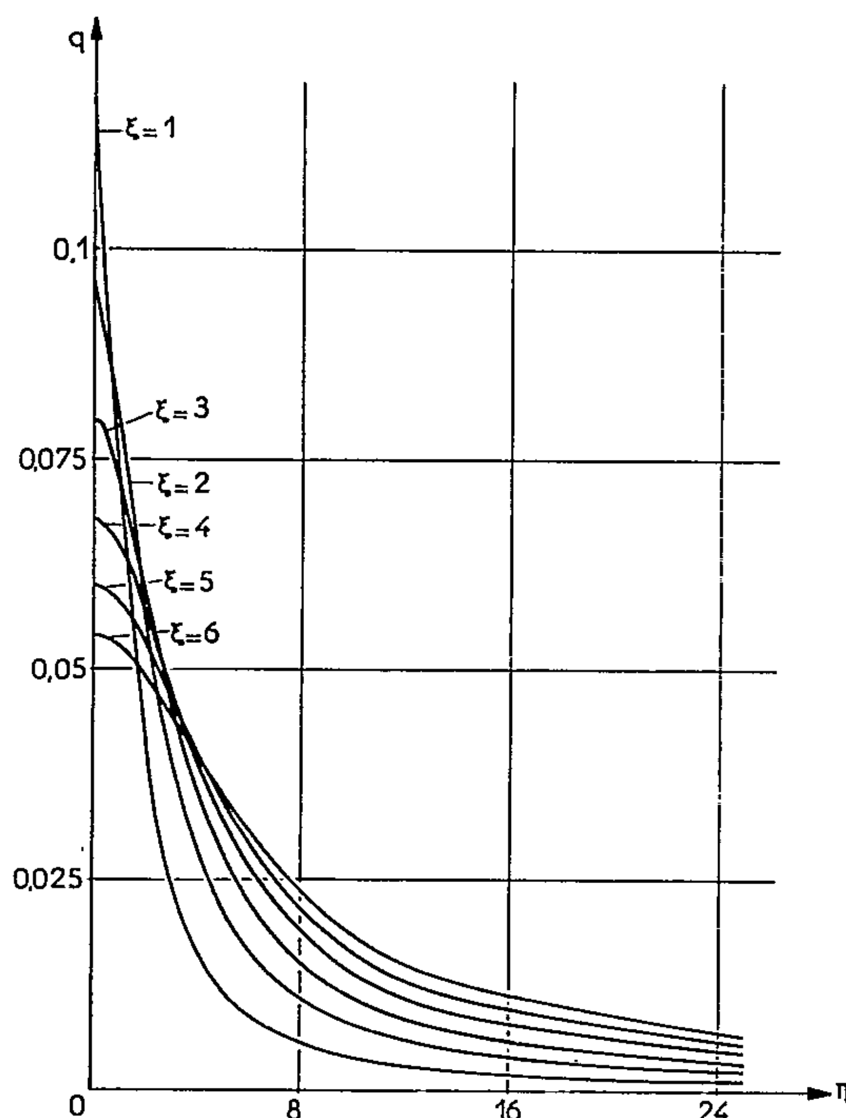


Fig. 2.

De plus, supposons que l'induction B s'annule à l'infini et qu'en conséquence l'écoulement non perturbé y possède la vitesse générale $\mathrm{V}_0$, paral-

lèle à l'axe $Ox$ par exemple. Dans ces conditions l'équation du mouvement devient

$$(1) \qquad \rho(V_0 \operatorname{grad}) v = -\operatorname{grad} p + j \wedge B,$$

où intervient la vitesse de perturbation $v$, dans l'hypothèse classique de la théorie linéaire.

En première approximation, nous remplacerons la vitesse V par la vitesse $V_0$ dans le second membre de cette relation à laquelle nous appliquons le théorème de la divergence et qui s'écrit en définitive

$$(2) \qquad \Delta p = \sigma B \operatorname{rot}(V_0 \wedge B).$$

Cette relation est du type $\Delta p = F(x, y, z)$, susceptible d'une résolution par analogie rhéoélectrique au moyen d'un réseau résistif, lorsque la fonction F est connue. Nous utilisons ce mode de calcul pour étudier l'écoulement magnétoaérodynamique particulier suivant :

Le champ magnétique est créé par un fil rectiligne indéfini, placé au point O perpendiculairement au plan $xOy$, parcouru par un courant électrique constant et d'intensité I. Ce fil, de diamètre négligeable, est plongé dans le fluide animé d'une vitesse générale $V_0$ à l'infini. En notant que le courant induit est parallèle à l'axe $Oz$, l'écoulement demeure bidimensionnel et peut ainsi être étudié dans le plan $xOy$. Avec les variables réduites $\xi = x/a$, $\eta = y/a$, $m = 4\mu^2 I^2 \sigma/\rho a V_0$ ($\mu$, perméabilité magnétique du fluide) et $q = (p - p_0)/m\rho V_0^2$, l'équation (2) devient dans ce cas :

$$(2') \qquad \Delta q = \frac{\xi}{(\xi^2 + \eta^2)^2}$$

(le paramètre fondamental $m$ est relié au nombre de Reynolds magnétique $Re_M$ et au nombre de Reynolds habituel Re [1] par $Re_M^2/Re = m$).

Écrite sous forme de différences finies au centre O d'une croix 1, 2, 3, 4 dont les quatre branches sont d'une même longueur 1/2, cette équation différentielle s'écrit

$$4(q_1 - q_0 + q_2 - q_0 + q_3 - q_0 + q_4 - q_0) = F_0.$$

L'analogie avec la loi des nœuds de Kirchhoff, appliquée au centre du circuit formé par quatre résistances égales disposées en croix, est immédiate : il suffit d'injecter au nœud O une intensité électrique proportionnelle au second membre $F_0$ pour que le potentiel électrique établi dans le réseau donne la fonction $q$ aux points correspondants.

La relation (2') montre que $O\xi$ et $O\eta$ sont respectivement axe de symétrie paire et axe de symétrie impaire et que la pression $q$ tend vers zéro en s'éloignant du centre O. En conséquence, le réseau utilisé est un carré quadrillé qui représente le quart d'espace $\eta O\xi$ et dont le côté a une dimension de l'ordre de 50. Les intensités électriques sont injectées en chaque

nœud par la méthode classique des grandes résistances inversement proportionnelles à $F_0$.

Les figures 1 et 2 donnent la répartition ainsi obtenue de la pression le long des lignes parallèles aux axes et distantes de 1. Cette distribution est négative, la pression dans la région de l'écoulement située en aval du fil se trouve donc inférieure à la pression génératrice non perturbée $p_0$.

La carte des isobares, dressée à partir de ces résultats, est portée sur la figure 3; elle montre que la pression présente un extremum au voisinage du fil, sur l'axe $O\xi$.

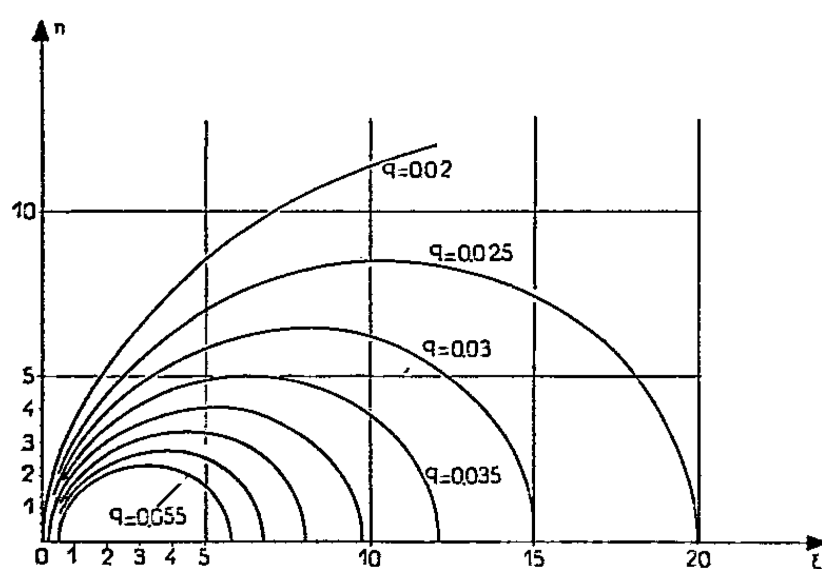



Fig. 3.

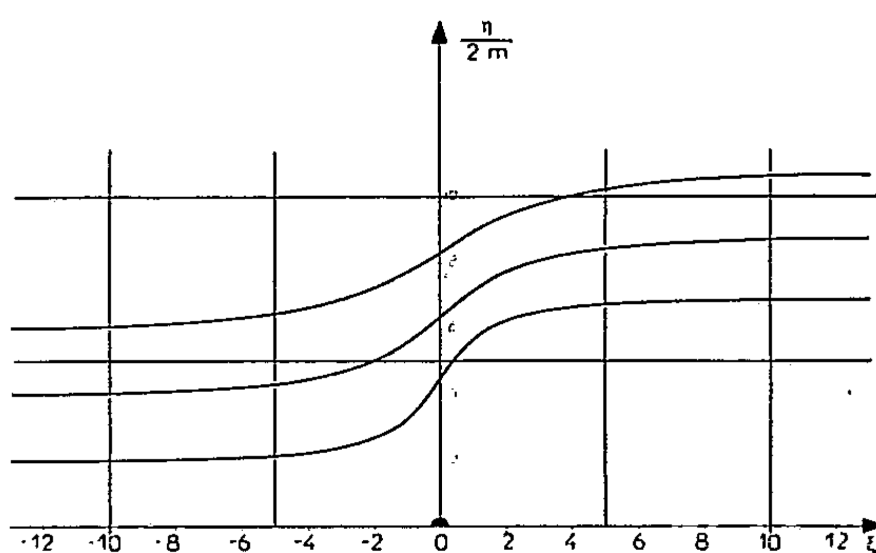


Fig. 4.

Il est intéressant de construire les lignes de courant afin de mieux rendre compte de la façon dont l'action électromagnétique peut agir sur un écoulement. Par une intégration l'équation (1) donne à cet effet la survitesse $v/V_0$, suivant $O\eta$, à partir des courbes de la figure 2. En écrivant que la pente locale d'une ligne de courant est peu différente de $v/V_0$, sa forme s'obtient par une nouvelle intégration graphique. La figure 4 montre quelques-unes de ces lignes dont la forme, notons-le, ne dépend pas du sens du courant électrique générateur de l'induction magnétique.

Partant de ces résultats, et pour les compléter, nous pouvons aborder l'étude d'écoulements plus complexes tels que, par exemple, l'écoulement d'un fluide conducteur perturbé par l'effet d'un solénoïde ou l'écoulement autour d'un obstacle élancé sur lequel est bobiné un enroulement. Dans ces cas, le champ magnétique, s'il n'est pas connu théoriquement, peut se déterminer par analogie rhéoélectrique également.

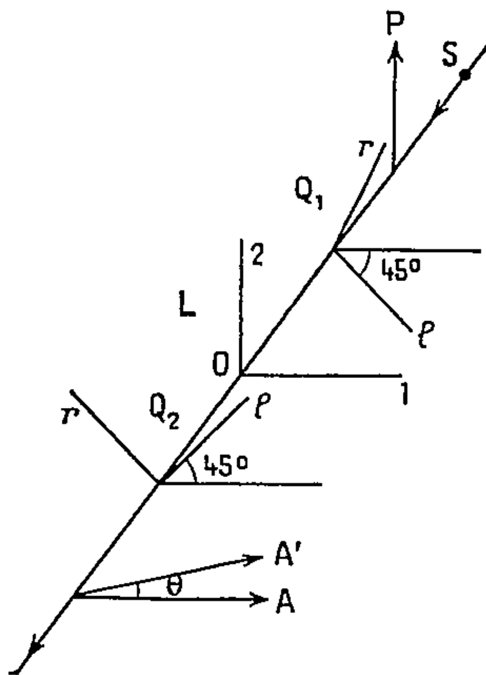
(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) Les études précédemment faites (V. J. Rossow, *N. A. C. A.*, TN 3971), concernent une induction magnétique génératrice constante dans le domaine de l'écoulement. Nous envisageons le cas d'une induction non constante.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur un perfectionnement aux procédés de mesures photoélastiques.* Note (*) de M. **Jean Sapaly**, présentée par M. Joseph Pérès.

En Photoélasticimétrie, l'emploi de photomultiplicateurs pour l'évaluation des différences de marche par mesure d'intensité lumineuse soulève de sérieuses difficultés tant dans le domaine statique que dans le domaine dynamique; l'écueil principal étant, comme nous l'avons déjà signalé ([1]), le phénomène de fatigue présenté par le photomultiplicateur.

Nous avons mis au point une méthode de mesure où n'interviennent ni le phénomène de fatigue, ni, accessoirement, les fluctuations de la haute tension d'alimentation du photomultiplicateur ou l'instabilité de la source lumineuse.




*Principe de la méthode.* — La figure représente un montage « par transmission » en lumière circulaire :

S est une source de lumière monochromatique de longueur d'onde $\lambda$;

P la vibration rectiligne fournie par un polariseur;

$Q_1$ une lame quart d'onde dont les axes lent et rapide sont respectivement $l$ et $r$;

L une plaque photoélastique sous tension dont les directions des tensions normales principales 1 et 2 au point O étudié sont, comme on sait, les axes de la biréfringence accidentelle;

$Q_2$ une lame quart d'onde;

A la direction de la vibration transmise par un analyseur.

Pour la position A de l'analyseur, l'intensité de la lumière transmise a pour expression

$$I = \sin^2 \pi\delta, \qquad \text{avec} \quad \delta = \frac{\Delta}{\lambda} = \frac{C_\varepsilon e(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\lambda};$$

$e$ étant l'épaisseur de la plaque;

$\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ la différence des allongements principaux au point O;

$C_\varepsilon$ le pouvoir photoextensométrique du matériau qui constitue la plaque.

Pour la position A′ de l'analyseur faisant l'angle $\theta$ avec la position A, l'intensité de la lumière transmise a pour expression

$$I' = \sin^2(\theta - \pi\delta).$$

Dans la méthode classique pour évaluer $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$, on mesure $I = \sin^2 \pi\delta$ à l'aide d'un photomultiplicateur et c'est alors que peuvent intervenir l'instabilité de la source lumineuse et la fatigue du photomultiplicateur.

La méthode que nous proposons consiste à faire tourner l'analyseur seul à vitesse constante $\alpha = d\theta/dt$; le photomultiplicateur fournit alors aux bornes de sa résistance de charge une tension proportionnelle à $\sin^2(\alpha t - \pi\delta)$ et dont il suffit de mesurer le déphasage par rapport à un phénomène de référence pour évaluer la différence de marche.

*Mesure du déphasage.* — La tension aux bornes de la résistance de charge du photomultiplicateur est transformée, par un montage électronique approprié, en un train de tops coïncidant avec les minimums nuls de la tension en $\sin^2(\alpha t - \pi\delta)$.

Le phénomène de référence consiste en un train de tops de même fréquence fournis par une photodiode que deux fentes diamétralement opposées pratiquées dans un disque solidaire de l'analyseur tournant mettent en regard d'une source de lumière.

Ces deux trains de tops, dont on veut déterminer le déphasage, attaquent les entrées d'une bascule d'Eccles-Jordan qui fournit des créneaux dont la longueur est proportionnelle au déphasage.

Si le phénomène à étudier est lentement variable, on mesure à l'aide d'un voltmètre la tension moyenne d'une des anodes de la bascule, tension qui est fonction linéaire de la longueur des créneaux et, par suite, de la différence de marche à évaluer.

Dans le cas des phénomènes rapidement variables, on étudiera la longueur des créneaux à l'oscillographe cathodique.

*Avantages de la méthode.* — 1° La méthode est évidemment applicable à un montage « par réflexion ».

2° Elle est indépendante de la vitesse de rotation de l'analyseur puisque les deux trains de tops suivent automatiquement cette fréquence.

3° Elle est indépendante de la stabilité de la source de lumière et du phénomène de fatigue du photomultiplicateur puisque ce dernier ne sert qu'à repérer les instants où se produisent les minimums nuls de la tension sinusoïdale.

4° L'étalonnage du voltmètre en degrés de déphasage se fait une fois pour toutes et reste valable quelle que soit la fréquence des tops c'est-à-dire la vitesse de rotation de l'analyseur.

5° On est sans doute limité, dans le domaine dynamique, par la vitesse de rotation de l'analyseur; en effet, la méthode ne fournit pas une mesure continue mais deux mesures par tour d'analyseur. Pour étudier de façon

satisfaisante un phénomène vibratoire de fréquence $f$, l'expérience montre qu'il faut pouvoir passer l'harmonique 10; il faut donc que la fréquence de rotation de l'analyseur soit au moins égale à $5f$.

Dans le montage réalisé, l'analyseur est fixé au rotor d'une turbine à air comprimé dont la vitesse de rotation plafonne à 60 000 t/mn, ce qui limite les études aux phénomènes vibratoires de fréquence maximale 200 Hz; mais il est prévu l'emploi de turbines à vitesse de rotation nettement plus élevée dont il existe déjà certains prototypes.

*Appareillage.* — Pour l'étude des déformations de pièces métalliques par vernis photoélastique, il est nécessaire d'utiliser un montage « par réflexion ». On mesure alors

$$\Delta = 2C_\varepsilon e(\varepsilon_1 - \varepsilon_2).$$

Sur ce principe nous avons réalisé un microscope polariseur qui permet de faire des mesures sur des régions quasi ponctuelles :

L'illuminateur latéral comporte la source de lumière, un polaroïd et une lame quart d'onde orientés convenablement; une glace semi-réfléchissante renvoie la lumière circulaire sur le vernis. La pièce métallique sous-jacente à ce dernier sert de miroir et renvoie la lumière vers l'oculaire du microscope qui comporte la seconde lame quart d'onde convenablement orientée.

En bout d'oculaire s'adapte la turbine dont le rotor porte les deux fentes fournissant le train de tops de référence; l'analyseur tournant est constitué par un disque de polaroïd fixé au rotor de la turbine.

En bout du stator de la turbine le photomultiplicateur est monté dans un blindage.

La partie électronique comprend deux chaînes : une chaîne transformant en tops la tension en $\sin^2(\alpha t - \pi\delta)$, l'autre amplifiant les tops de référence fournis par la photodiode et permettant de rattraper le léger décalage possible entre la direction privilégiée de l'analyseur et le diamètre des fentes fournissant les tops de référence.

Ces deux chaînes attaquent la bascule dont il a été parlé plus haut.

*Résultats.* — Nous avons vérifié, dans le cas d'un phénomène lentement variable, la linéarité de la relation entre le déphasage des deux trains de tops, d'une part, et la différence des allongements principaux du vernis photoélastique, d'autre part.

Des résultats plus détaillés d'essais effectués dans le domaine statique et dans le domaine dynamique seront fournis ultérieurement.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2449.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur l'amorce des bandes de déformation dans les matériaux homogènes et isotropes.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Bauwens**, **Georges A. Homès** et Mme **Régina Pankowski-Fern**, transmise par M. Frans van den Dungen.

Les auteurs considèrent des matériaux soumis à une tension simple croissante, et dont le comportement est défini par le critère de Huber Hencky et von Mises. Ils démontrent que le lieu de propagation d'une déformation plastique amorcée en un point est un cône ayant ce point pour sommet, dont l'axe est parallèle à la tension simple et dont la demi-ouverture est 55°.

Si, dans un milieu matériel homogène et isotrope, le déplacement d'une particule nécessite un changement de position de ses voisines, il en résulte le fluage de tout un volume dans lequel il ne subsiste aucun contour de forme inaltérée.

De plus, s'il existe un empêchement au fluage, celui-ci ne peut se produire en-dessous d'un certain taux de déformation de la matière.

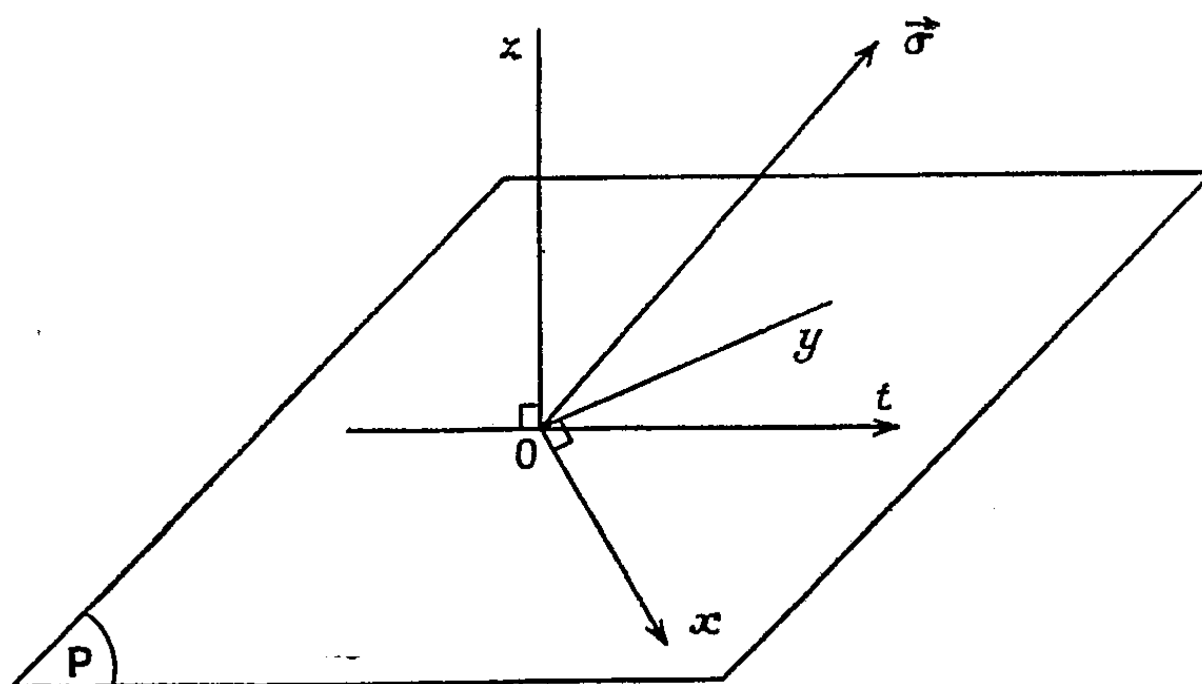



Fig. 1.

*Chlorure de polyvinyle.*

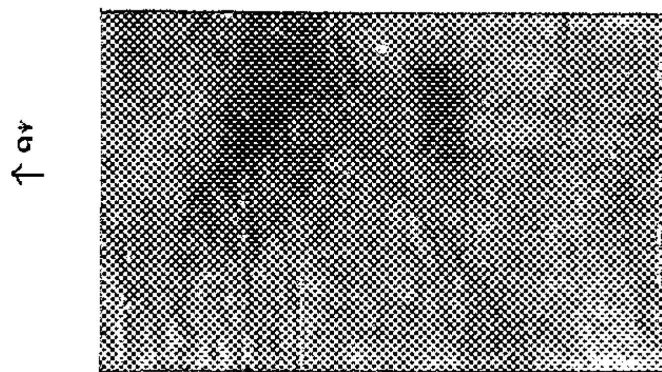
Lorsque ces deux conditions sont remplies, il nous paraît logique d'adopter le critère de Huber, Hencky et von Mises, car il peut être exprimé de la façon suivante :

Pour qu'une déformation permanente par glissement puisse avoir lieu, il faut que, dans un volume donné, les cisaillements fournissent un apport d'énergie suffisant pour vaincre tous les obstacles qui s'opposent au glissement.

Supposons que l'énergie potentielle du cisaillement $\gamma_{tz}$ (*fig.* 1) serve à vaincre les obstacles qui s'opposent au glissement dans la direction $\overrightarrow{Ot}$ et sur des plans P perpendiculaires à Oz. Le changement de forme dû à ce cisaillement devient alors permanent. Seuls les contours tracés sur les plans P subissent

des déformations purement élastiques ou subsistent des cisaillements $\gamma_{xy}$ capables d'engendrer de nouveaux glissements.

Si l'un d'eux se produit (suivant la direction $\overrightarrow{Ox}$ et sur des plans parallèles à $xOz$), il ne reste plus de contour de forme inaltérée, toute la matière a flué et toutes les particules qui la composent ont subi des déplacements permanents les unes par rapport aux autres.



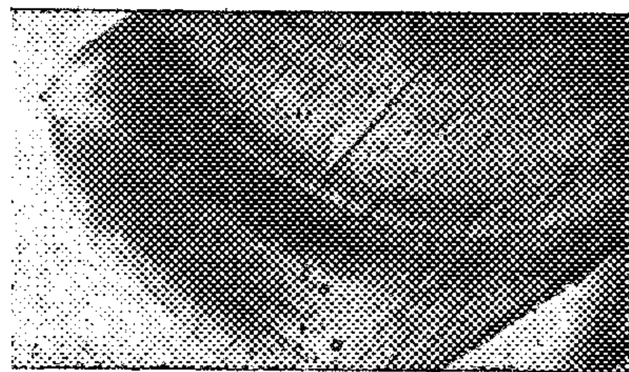
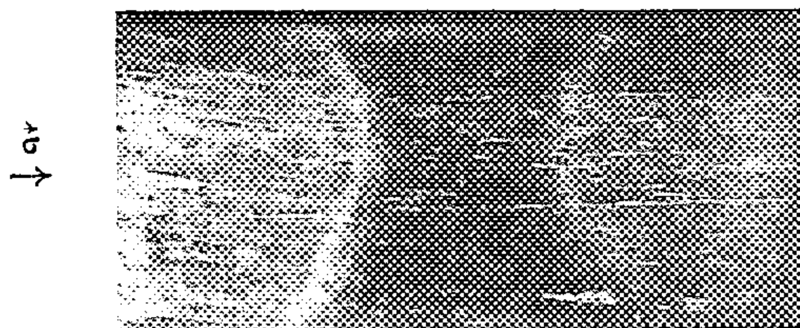




Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Plan parallèle à $\vec{\sigma}$ et contenant Σ.
La conique se réduit à deux droites.

Fig. 3. — Plan perpendiculaire à $\vec{\sigma}$ et ne contenant pas Σ.
La conique est un cercle.
*Fer puddlé.*



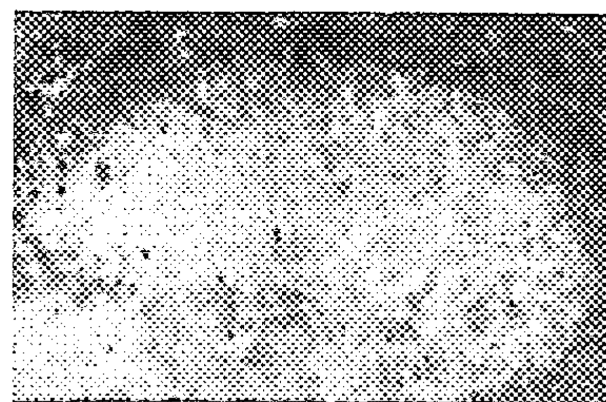




Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Plan parallèle à $\vec{\sigma}$ et ne contenant pas Σ.
La conique se compose de deux branches d'hyperboles.

Fig. 5. — Plan perpendiculaire à $\vec{\sigma}$ et ne contenant pas Σ.
La conique est un cercle.

Donc, d'après nos hypothèses, si la matière est soumise à des tensions croissantes, le fluage débute sous l'action de deux cisaillements $\gamma_{tz}$ et $\gamma_{xy}$ ($Ox$, $Oy$ et $Oz$ étant perpendiculaires entre eux) tels que la somme de leurs énergies potentielles est maximale.

Si la tension croissante $\vec{\sigma}$ est simple, ces conditions sont réalisées lorsque $Ox$, $Oy$ et $Oz$ font un angle $\varphi$ de 55° avec la direction de $\vec{\sigma}$ (soit $\cos\varphi = 1/\sqrt{3}$); $Ot$ est bissectrice de $\widehat{xOy}$ et nous avons

$$\gamma_{tz} = \frac{\sigma}{E}(1+\nu)\frac{\sqrt{2}}{3}, \qquad \gamma_{xy} = \frac{\sigma}{E}(1+\nu)\frac{1}{3},$$

E étant le module de Young et $\nu$ le coefficient de Poisson.

Une concentration de tension au point O facilite les glissements sur les plans passant par O; le fluage engendré par les cisaillements $\gamma_{tz}$ et $\gamma_{xy}$ s'amorcera donc plus aisément à l'intersection des deux plans de glissement passant par O, c'est-à-dire le long de $Ox$.

Nous pouvons également considérer que le fluage débute lorsque $\gamma_{xy}$ atteint une valeur critique déjà dépassée par $\gamma_{tz}$. Une concentration de tension au point O engendre alors un glissement suivant la direction du cisaillement $\gamma_{xy}$, c'est-à-dire le fluage le long de $Ox$.

Le lieu de propagation du fluage est donc un cône dont l'axe est parallèle à la tension appliquée et dont la demi-ouverture est 55°, son intersection par un plan est une conique.

Il est à remarquer qu'aussi bien les bandes de Luders que les plans tangents aux surfaces de rupture « cupule et cône » font un angle de 55° avec la direction de la tension.

Voici, représentées sur les figures 3 à 5, quelques photographies de bandes de déformation apparaissant sur des plans d'orientations diverses par rapport à la tension appliquée $\overset{\downarrow}{\sigma}$, et s'étant propagées à partir d'une concentration locale de tensions $\Sigma$.

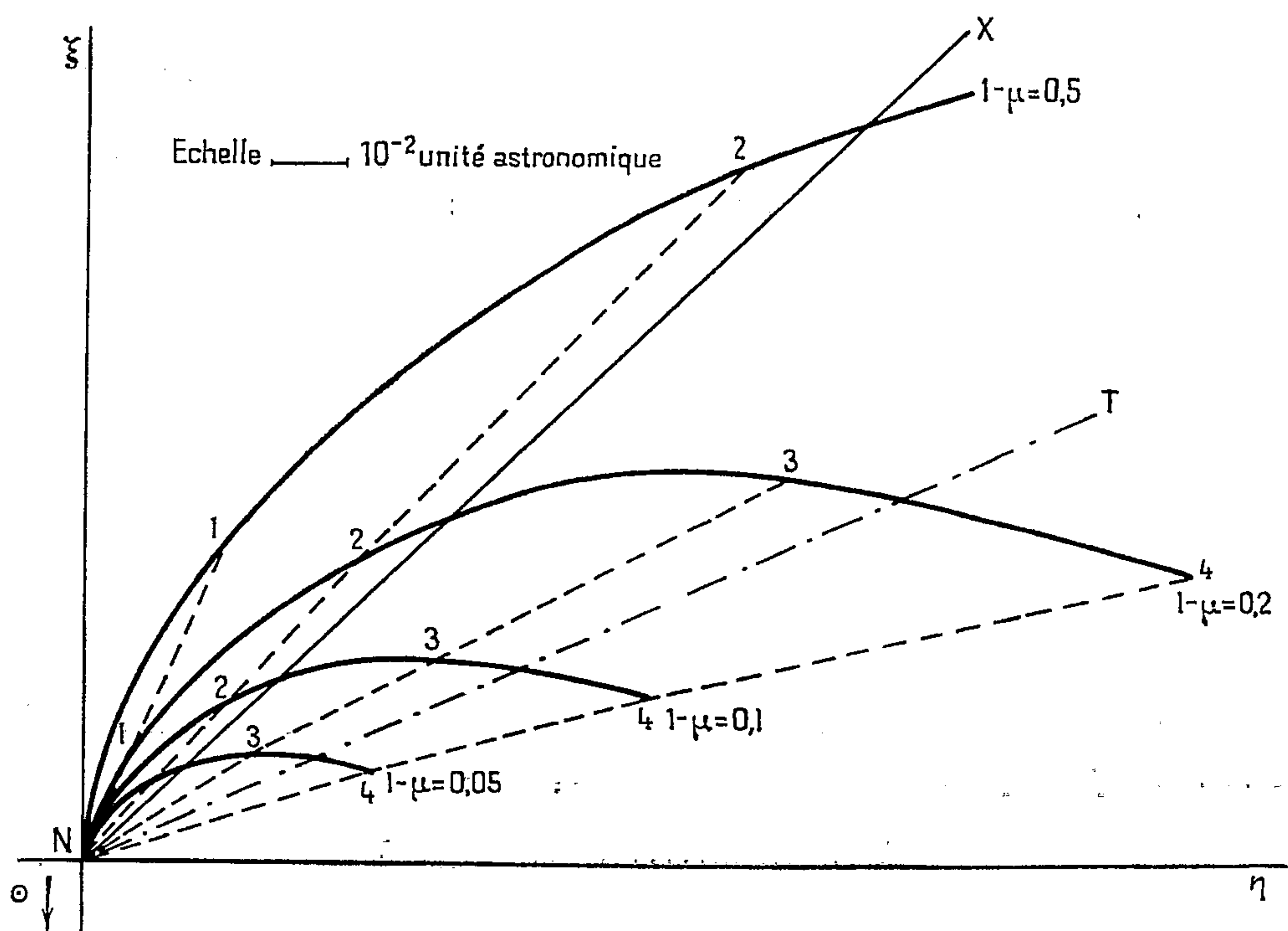
Dans le fer puddlé, les figures sont déformées, car les concentrations de tensions ne sont pas ponctuelles, et de plus cette matière n'est pas homogène.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

PHYSIQUE COMÉTAIRE. — *Étude sur la queue normale de la comète Arend-Roland* 1956 h. Note (*) de M. **Georges Guigay**, présentée par M. André Danjon.

La direction de l'axe et l'ouverture du cône circonscrit à la queue normale sont calculés en utilisant divers clichés pris entre le 22 avril et le 17 mai 1957. L'axe de la queue correspond à une synchrone; l'éjection des particules a eu lieu avec une vitesse très faible entre le 5 et le 10 avril 1957, au voisinage du passage au périhélie (8 avril).

L'étude des queues cométaires présente une difficulté : nous ne voyons que la projection de la queue sur un plan perpendiculaire au rayon visuel. Pour en déterminer la forme on admet généralement que la queue se développe dans le plan de l'orbite de la comète. Bessel ([1]) a établi des formules qui, moyennant cette hypothèse, permettent de déterminer la position d'un point quelconque de la queue. Cette méthode n'est pas applicable à la comète Arend-Roland, la Terre se trouvant pendant la meilleure période d'observation au voisinage du plan de l'orbite. Notre planète a traversé ce plan le 25 avril et n'en était éloignée que de 14° le 15 mai.




Les photographies du 25 avril ([2]) montrent la queue anomale très fine, située dans le plan de l'orbite, et une queue normale symétrique par rapport à ce plan. L'ensemble suggère que la queue normale peut être

inscrite dans un cône de révolution dont l'axe est situé dans le plan de l'orbite. Des formules dues à Pape permettent de déterminer la demi-ouverture du cône ainsi que la position de son axe. La méthode a été appliquée à une série de photographies dont la liste est donnée ci-dessous ainsi que les résultats obtenus.

| Cliché. | Date. | | Lieu d'observation. | ψ. | m. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ST. 1 | 1937. | Avril 22,896 | Upsal | 35° ± 2° | 1° 36',5 | 1° 39',5 |
| 179 | » | » 28,874 | Observatoire de H^te Provence | 53,5 ± 0,5 | 3 42 | 3 43 |
| 181 | » | » 29,958 | » | 59 ± 0,5 | 3 28,5 | 3 24,5 |
| 182 | » | » 30,836 | » | 61 ± 0,5 | 4 6,5 | 4 5 |
| Arkiv. Pl. 10. | » | Mai 1,958 | Stockholm | 54,5 ± 2,5 | 5 27,5 | 5 43,5 |
| 183 | » | » 2,879 | Observatoire de H^te Provence | 47 ± 1 | 6 21,5 | 6 26,5 |
| 190 | » | » 5,005 | » | 44,5 ± 1 | 8 10,5 | 8 7,5 |
| 195 | » | » 7,035 | » | 42,5 ± 1 | 9 40 | 9 41,5 |
| G 109 | » | » 15,910 | Observatoire de Marseille | 31,5 ± 1 | 10 1 | 10 2 |
| G 110 | » | » 17,9 | » | 34,5 ± 2,5 | 12 57,5 | 13 0,5 |

ψ désigne l'angle entre l'axe du cône et la droite Soleil-noyau prolongée, *m* est la demi-ouverture du cône; deux valeurs sont données pour *m* chacune d'elles étant obtenue en partant d'un des bords apparents de la queue.

Des résultats analogues ont été obtenus par Larsson Leander ([1]). Les valeurs de ψ données par ce dernier sont plus faibles mais présentent une variation analogue.

| Date. | | ψ. | Date. | | ψ. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1937. | Avril 22,9 | 21° | 1937. | Mai 2,9 | 44° |
| » | » 27,9 | 47 | » | » 6,9 | 10 |
| » | » 29,9 | 51 | | | |

Les différences avec nos valeurs peuvent provenir du fait que Larsson Leander a calculé, par les formules de Bessel, la position dans le plan de l'orbite de l'axe de la partie la plus lumineuse de la queue. Cet axe peut différer de l'axe géométrique du cône; l'utilisation des formules de Bessel, étant donnée la position de la Terre, accroît fortement la différence.

La grande valeur de ψ constitue le caractère le plus remarquable de la queue normale. Nous avons essayé de l'expliquer par la théorie des formes cométaires de Bredichine. Les calculs ont été effectués pour une date voisine de celle du passage de la Terre dans le plan de l'orbite :

1937. Avril........... 25,9028

Nous avons construit des syndynames en supposant *nulle* la vitesse d'éjection des particules et en prenant pour rapport $1-\mu$ de la force répulsive à l'attraction newtonienne, successivement :

$$1-\mu = 0,05 \quad 0,1 \quad 0,2 \quad 0,5$$

Les points 1, 2, 3, 4, de la figure correspondent respectivement, sur chacune de ces courbes aux dates d'éjection :

1957. Avril........ 15,0 10,0 5,0 Mars........ 31,0

Les syndynames sont tracées en trait plein.

Nous avons porté l'axe NX de la queue à la date indiquée. La valeur de $\psi$ à cette date est 46° 5 d'après le tableau ci-dessus. La Terre est dans la direction NT à une distance de 0,621 unité astronomique. La queue avait une longueur apparente de plus de 7°5 d'après un cliché de Fehrenbach et un autre de Folgenquist. On en déduit que la queue occupe tout le segment de droite NX.

La figure montre l'impossibilité de justifier la position de l'axe de la queue en l'identifiant à une syndyname. Ces dernières sont très courbées et tangentes à l'origine, au rayon vecteur $N\xi$ (N est le noyau).

En reliant les points portant le même numéro sur les diverses syndynames on obtient une *synchrone*, lieu des particules ayant quitté le noyau au même instant, mais soumises à des valeurs différentes de la force répulsive. Les synchrones sont tracées en trait interrompu. D'après la figure la position de la queue correspond à une synchrone située entre celles qui portent les n^os 2 et 3. Les particules de la queue auraient quitté le noyau avec des vitesses nulles (ou très faibles) entre le 5 et le 10 avril 1957, c'est-à-dire au voisinage du passage au périhélie (8 avril).

Notons que E. Öpik (5) a également identifié à une synchrone la queue anomale qui apparaissait longue et fine sur les clichés du 25 avril. Les particules de cette queue secondaire auraient quitté le noyau entre le 29 mars et le 2 avril avec des vitesses également très faibles.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) JAEGERMANN, *Professor Th. Bredichin mechanische Untersuchungen über Cometenformen*, Saint-Pétersbourg, 1903, p. 83 à 90.

(2) *Sky and Telescope*, 16, 1957, p. 413; *Arkiv for Astronomi*, 2, 1959, *pl.* 5.

(3) JAEGERMANN, *loc. cit.*, § 24.

(4) G. LARSSON LEANDER, *Arkiv for Astronomi*, 2, 1959, p. 259.

(5) E. ÖPIK, *Irish Astronomical Journal*, 5, 1958, p. 37.

*(Observatoire de Marseille.)*

ASTROPHYSIQUE. — *Variations spectrales de HD* 50 138.
Note (*) de Mme **Véra Doazan**, présentée par M. André Danjon.

Dans le spectre de HD 50 138, les raies doubles de l'hydrogène en émission et les raies de Fe II présentent de grandes variations de structure. Nous donnons ici pour la raie $H_\beta$ les résultats concernant les vitesses de l'émission et de l'absorption centrale ainsi que V/R. Ces variations pourraient avoir une période de l'ordre de 20 jours.

Cette étoile à enveloppe [1] a été observée par P. W. Merrill [2], O. Struve et P. Swings [3], et M. Burbridge et G. R. Burbridge [4]. Tous ces auteurs ont observé des raies d'émission doubles pour l'hydrogène avec $V < R$. Toutefois, Merrill signale de grandes variations de l'intensité de la composante violette et, dans un seul cas, il a pu observer $V > R$. En outre, Struve et Swings signalent les raies de Fe II en émission faible et, Merrill, des raies métalliques fines en absorption. Ce spectre montre, en outre, les raies interdites de l'oxygène λ 6 300-λ 6 364 [O I].

Nous avons étudié 14 clichés pris à l'observatoire de Haute-Provence par Mme Herman entre le 12 mars 1955 et le 23 février 1959. Dix d'entre eux ont été pris au mois de février 1959, la plupart à l'aide du spectrographe à réseau attaché au télescope de 80 cm donnant une dispersion de 100 Å/mm (série G), les autres, à l'aide du spectrographe à un prisme de flint attaché au télescope de 120 cm donnant une dispersion de 118 Å/mm à $H_\beta$ (série F). Tous les spectres ont été pris sur plaques 103 *a*-F ou II *a*-F Kodak. Les raies de l'hydrogène présentent de grandes variations de structure, analogues à celles décrites précédemment. L'aspect des raies de Fe II λ 4 924, 5 018, 5 169, 5 198, 5 276 et 5 317 est essentiellement variable. Elles peuvent apparaître larges ou fines, simples ou doubles, en émission ou en absorption et également en absorption et émission la composante d'absorption pouvant être, soit du côté violet, soit du côté rouge par rapport à la raie d'émission. Il semble qu'elles apparaissent en absorption ou plus faibles en émission lorsque la vitesse de l'émission des raies Balmer dans la direction de l'observateur, diminue. Toutefois, étant donné la faible intensité de ces raies, d'autres observations sont nécessaires pour tirer des conclusions.

Nous avons étudié particulièrement les variations de structure des raies de la série de Balmer de l'hydrogène. A partir d'enregistrements au microphotomètre de Moll, nous avons tracé les profils non perturbés de $H_\delta$ et $H_\varepsilon$ et déterminé leurs profondeurs centrales ainsi que leurs surfaces, exprimées en largeur équivalente. Nos mesures classent cette étoile comme B 7 *e*V dans la classification spectrale de Rojas-Herman à deux paramètres (surface équivalente et profondeur centrale).

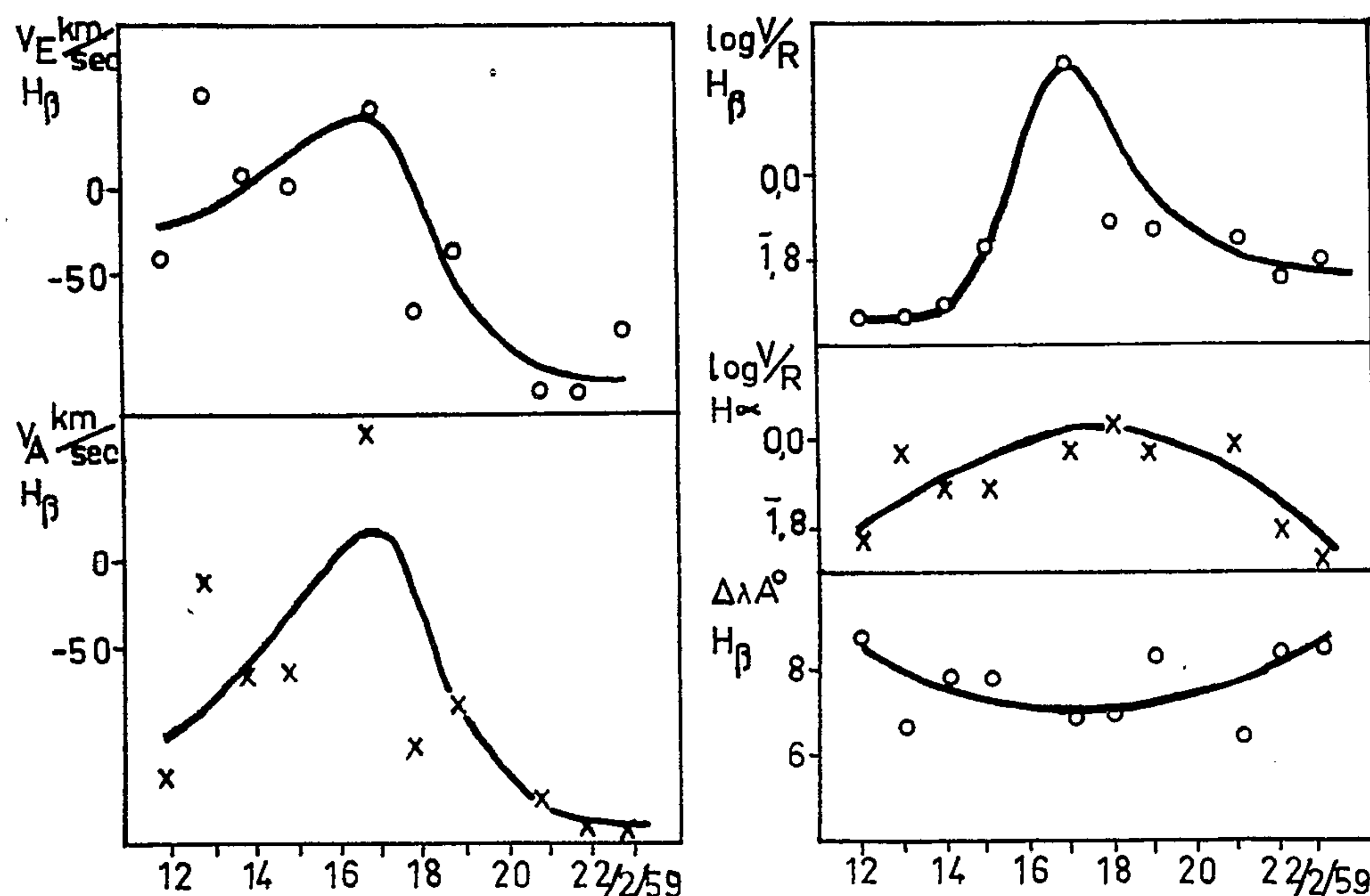
La température effective de l'étoile a été déterminée à partir de l'échelle de température de Kuiper. En admettant en première approximation,

pour le fond continu, la répartition du corps noir, nous avons calculé le décrément Balmer en multipliant les intensités des différentes raies par les facteurs correctifs correspondants. Le tableau I donne les largeurs équivalentes et le décrément Balmer.

TABLEAU I.

| | $H_\alpha$. | $H_\beta$. | $H_\gamma$. | $H_\delta$. |
|---|---|---|---|---|
| W(Å)............. | 91,3 | 5,2 | 1,2 | 0,5 |
| D.................. | 7,5 | 1 | 0,3 | 0,1 |

*Étude de $H_\beta$.* — $H_\beta$ présente deux composantes brillantes V et R séparées de 4 Å environ par une absorption fine, ces composantes ont un caractère essentiellement variable dans le temps. Nous avons décomposé $H_\beta$ en raie sous-jacente, raie d'émission et raie d'absorption fine. Nous avons calculé les vitesses d'émission et d'absorption par rapport à la raie sous-jacente.




Le rapport V/R est assez mal défini photométriquement. Bien que cela n'ait probablement aucun sens physique, nous avons décomposé l'émission en deux composantes hypothétiques donnant la même intensité totale. Le rapport d'intensité des deux composantes donne V/R. Pour tous nos spectres on a $V < R$ sauf sur F 602 (de qualité médiocre) où $V \simeq 2R$.

*Étude de $H_\alpha$.* — Dans l'étude de $H_\alpha$ nous avons déterminé V/R en faisant la même décomposition que pour $H_\beta$ mais sans tenir compte de l'absorption sous-jacente. Les mesures sont d'ailleurs difficiles en raison de la grande valeur du décrément Balmer.

La figure montre les courbes représentant pour $H_\beta$ les variations de la vitesse radiale de l'émission $V_E$, par rapport à l'étoile celle de l'absorption, $V_A$ et V/R. On voit que les courbes $V_E$ et $V_A$ sont sensiblement parallèles, le parallélisme avec V/R étant moins bon. Ces courbes indiqueraient une période de l'ordre de 20 jours pour les vitesses. L'amplitude de vitesse est de + 40 à — 125 km/s pour $V_E$ et de + 20 à — 160 km/s pour $V_A$. Il est possible que le point relatif au cliché 602 soit erroné mais ceci ne changerait pas l'allure générale de la courbe. De plus, il n'est pas exclu qu'on ait des variations plus rapides que celles indiquées sur la courbe moyenne. Nous nous proposons d'éclaircir ce point à l'aide de nouvelles observations faites, si possible, dans de meilleures conditions. Des variations analogues ont été observées pour d'autres étoiles par Mc Laughlin ([5]) (1933) et Miss Dodson ([6]) (1936).

On a pu remarquer que le décrément Balmer est très grand. Il indique vraisemblablement, comme la présence des raies interdites de [OI], que l'enveloppe est très étendue.

Les courbes de la figure montrent qu'il peut y avoir un changement de signe pour $V_E$ et même pour $V_A$, c'est-à-dire que la matière éjectée retombe par moment sur l'étoile. Ceci pourrait s'expliquer par l'action d'ondes de choc provenant de l'étoile centrale et provoquant l'éjection de matière, sa retombée pouvant être due à l'effet de la gravitation.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

([1]) MWC 158; α (1950), 6 h 49; δ (1950), —6° 54; mag 6,6; classe $B_{8eV}$ cat. Mont Wilson, $B_9$ Harvard.

([2]) *A. P. J.*, 73, 1931, p. 348; 116, 1952, p. 501.

([3]) *P. A. S. P.*, 52, 1940, p. 294; *A. P. J.*, 98, 1943, p. 91.

([4]) *A. P. J.*, 119, 1954, p. 502.

([5]) *Étoiles à raies d'émission. Colloque international de l'Université de Liège*, 7, juillet 1957, p. 231.

([6]) *A. P. J.*, 84, 1936, p. 180.

RELATIVITÉ. — *Une expérience destinée à vérifier la théorie de la relativité généralisée.* Note (*) de M. **Maurice Surdin**, présentée par M. Francis Perrin.

Projet d'une expérience, utilisant l'effet de gravitation sur des horloges du type Maser placées sur la Terre à deux altitudes différentes, et destinée à vérifier la théorie de la relativité généralisée.

Contrairement à la théorie restreinte de relativité, la théorie générale n'a pas encore reçu de preuve expérimentale décisive. L'une de ses prévisions les plus spécifiques, le déplacement vers le rouge des raies émises sur la surface de corps célestes denses semble correspondre à ce qu'on calcule d'après la théorie. Toutefois, à cause de différents effets parasites, l'interprétation de ce déplacement est encore actuellement en discussion.

Plusieurs expériences destinées à mesurer cet effet sont actuellement en préparation ([1]), ([2]), ([3]). Elles utilisent la propriété de grande stabilité de fréquence que possèdent les oscillateurs modernes, tels les Masers par exemple; ce qui permet de détecter des faibles variations de fréquence dues à l'effet de gravitation.

Les deux premières ([1]), ([2]) envisagent de monter un oscillateur très stable en fréquence dans un satellite. La fréquence de l'onde électromagnétique émise par un tel oscillateur et reçue sur la terre doit varier quand le satellite se trouve soumis à différents potentiels de gravitation.

Deux autres expériences plus raffinées ([3]) ont été envisagées; elles sont basées sur l'utilisation des Masers les plus modernes.

L'expérience envisagée dans la présente Note est, elle aussi, basée sur la stabilité de fréquence d'un Maser, mais elle permettrait de se passer d'un satellite et d'éliminer les effets Doppler normal et relativiste.

Le schéma de principe est donné par la figure 1.

On considère deux stations I et II; I se trouvant, par exemple, au niveau de la mer et II à une altitude H par rapport à I.

La station I comprend deux Masers, $M_1$ et $M_3$ oscillant respectivement sur les fréquences $f$ et $2f$ ([4]). La station II comprend un Maser $M_2$ oscillant sur la fréquence $2f$.

L'onde électromagnétique de fréquence $f$, émise par $M_1$, arrive en II où elle est reçue par $R_2$. Du fait de la gravitation, la théorie de relativité généralisée prédit que la fréquence reçue en II est $f - \Delta f$, avec

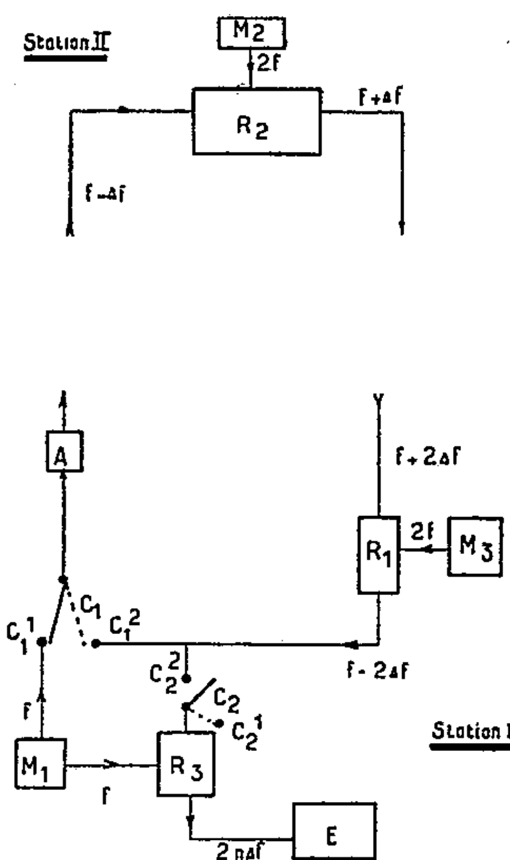
$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\frac{GM}{R} - \frac{GM}{R+H}}{c^2} \cong \frac{GMH}{R^2c^2},$$

où $G = 6{,}664.10^{-8}$ cm$^3$.g$^{-1}$.s$^{-2}$ est la constante de gravitation, $M = 6{,}0.10^{27}$ g est la masse de la terre, $R = 6{,}378.10^8$ cm est le rayon de la terre, et $c = 3.10^{10}$ cm.s$^{-1}$ est la vitesse de la lumière.

Dans le récepteur $R_2$ cette onde est mélangée avec celle fournie par $M_2$; après détection, filtrage et amplification, on obtient une onde dont la fréquence est $2f - (f - \Delta f) = f + \Delta f$.

Cette nouvelle onde est émise vers le bas et reçue par le récepteur $R_1$ de la station I, mais du fait de la gravitation, la fréquence reçue en I est $f + 2\Delta f$. Dans $R_1$ l'onde reçue est mélangée avec celle fournie par $M_3$. Après détection, filtrage et amplification on obtient une onde dont la fréquence est $2f - (f + 2\Delta f) = f - 2\Delta f$.

C'est alors qu'on commute le commutateur $C_1$ de sa position $C_1^1$ en $C_1^2$, isolant ainsi le Maser $M_1$. Cette commutation est effectuée après une durée $\tau$ de fonctionnement de $M_1$; $\tau = 2H/c$ (5).




L'onde de fréquence $f - 2\Delta f$ est amplifiée par A et émise vers la station II, où elle arrive avec la fréquence $f - 3\Delta f$. Après mélange, détection, filtrage et amplification elle repart de II vers I avec la fréquence $f + 3\Delta f$, et où elle arrive à la fréquence $f + 4\Delta f$. Après réception par $R_1$, mélange, détection, filtrage et amplification elle repart vers II avec la fréquence $f - 4\Delta f$, et ainsi de suite.

Si $n$ est le nombre de tours accomplis par l'onde électromagnétique, sa fréquence au départ de I devient $f - 2n\Delta f$. Ou encore, au bout d'un temps $t$, la fréquence d'émission en I est devenue $f - (2t/\tau)\Delta f$.

On voit que le système utilisé permet de multiplier par $2n$ la variation de fréquence $\Delta f$, très faible, due à la différence des potentiels de gravitation entre I et II.

Si l'on commute $C_2$ sur $C_2^2$ on obtient, après mélange avec l'onde venant de $M_1$, détection, filtrage et amplification, une onde de fréquence $F = 2n\Delta f = (2t/\tau)\Delta f$. Une échelle de comptage E, permettra de compter

le nombre N de cycles de cette onde. Ainsi au bout d'un temps de comptage T on aura compté

$$N = \int_0^T F\,dt = \frac{T^2}{\tau}\Delta f \quad \text{cycles,}$$

d'où l'on déduit $\Delta f$ qu'on comparera à la valeur calculée plus haut.

Prenons comme exemple $H/R = (1/2).10^{-3}$ c'est-à-dire $H = 3{,}2.10^5$ cm, $f = 10^{10}$ c/s.

On obtient

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{6{,}664.10^{-8} \times 6.10^{27} \times 10^{-3}}{6{,}4.10^8 \times 2 \times 9.10^{20}} \cong 3{,}4.10^{-13}.$$

La stabilité de fréquence d'un Maser est inférieure d'un ordre de grandeur à cette valeur. Toutefois, la stabilité du Maser est donnée pour une durée de l'ordre de la seconde, alors que la variation de fréquence pour un tour de l'onde électromagnétique est obtenue dans un temps

$$\tau = \frac{2H}{c} = \frac{2 \times 3{,}2.10^5}{3.10^{10}} \cong 2{,}3.10^{-5}\ \text{s}.$$

Ceci permet d'espérer que pendant cette durée les dérives des fréquences des Masers seraient inférieures à $\Delta f/f$.

On a

$$\Delta f = 3{,}4.10^{-13}, \times f = 3{,}4.10^{-3}\ \text{c/s} \qquad \text{et} \qquad N = \frac{3{,}4.10^{-3}}{2{,}3.10^{-5}} \times T^2 \cong 1{,}5.10^2 T^2.$$

Si $T = 10$ s on aura compté $N = 1{,}5.10^4$ cycles.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) S. F. SINGER, *Phys. Rev.*, 104, 1959, p. 11.

(2) R. S. BADESSA, R. L. KENT et J. NOWELL, *Phys. Rev. Letters* 3, 15 juillet 1959, p. 79.

(3) HUSEYIN YILMAZ, *Phys. Rev. Letters* 3, 1er octobre 1959, p. 320.

(4) On pourrait réduire le nombre de Masers en I, si la fréquence de $M_1$ était obtenue en divisant par 2 celle de $M_3$.

(5) On considère ici que les deux stations sont à la verticale. Toutefois, si ce n'était pas le cas et si l'angle de visée de II à partir de I était $\alpha$, la valeur de $\tau$ obtenue serait à diviser par sin $\alpha$. On a, d'autre part, négligé les retards qui pourraient se produire dans les récepteurs.

ÉLECTRICITÉ. — *Conductivité électrique de l'air sous l'action d'une onde de choc.* Note (*) de M. **Jacques Thouvenin**, présentée par M. Francis Perrin.

On décrit un procédé de mesure de la conductivité électrique d'une onde de choc dans l'air. Les résultats font apparaître le rôle prépondérant joué par la molécule NO.

1. Le passage d'une onde de choc intense dans un milieu gazeux s'accompagne d'une ionisation partielle de ce milieu qu'on peut relier théoriquement à la vitesse de l'onde. Nous décrivons ici un dispositif de mesure simultané de la vitesse du choc et de la conductivité dans le cas de l'air normal. Les résultats obtenus montrent que, sur une gamme de vitesses allant de 5 500 à 8 000 m/s, le constituant de l'air qui fournit le plus d'électrons est la molécule NO, elle-même formée *in situ* à partir de $N_2$ et $O_2$.

2. Une cartouche d'explosif E, de diamètre 30 mm (*fig.* 1), induit dans l'air ambiant une onde de choc intense, qu'on maintient à l'intérieur d'un

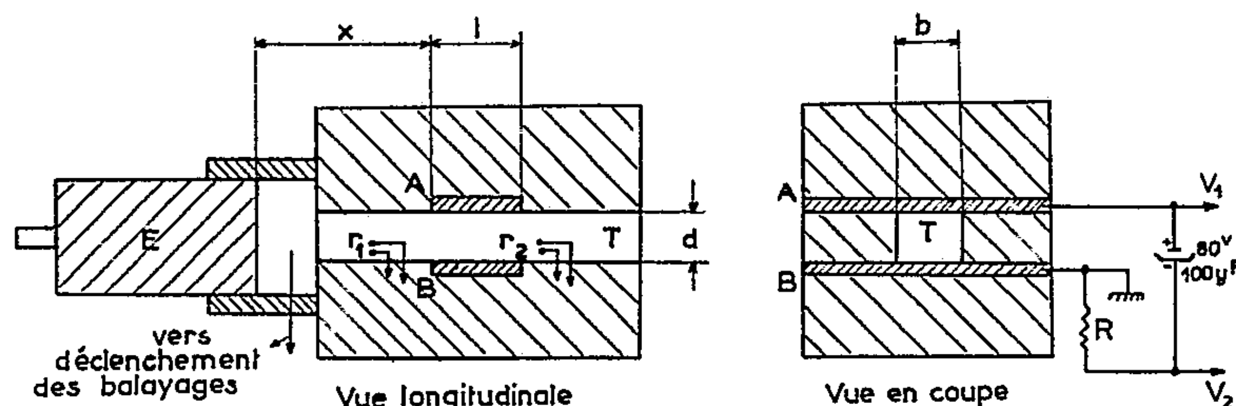



Fig. 1.

tube T, de section rectangulaire, à l'aide de parois en plexiglas. Deux électrodes en laiton A et B sont placées en vis-à-vis dans deux parois du tube, à une distance X de la cartouche.

La conductance apparaissant aux bornes A et B au passage de l'onde de choc est mesurée par l'enregistrement oscillographique des deux tensions $V_1$ et $V_2$ :

$$\Sigma = \frac{1}{R}\frac{V_1(t)}{V_2(t)}. \qquad (1)$$

La vitesse moyenne du choc D au passage sous les électrodes est mesurée par l'intervalle de temps séparant la fermeture de deux contacts $r_1$ et $r_2$.

3. Le diagramme de marche d'une onde de choc, tel qu'il est établi expérimentalement à l'aide d'une caméra ultra-rapide est représenté sur la figure 2. Ce diagramme met en évidence une longueur d'onde de choc $\xi(t)$, qu'on peut calculer, connaissant l'évolution de la vitesse du front D, et en déduisant la vitesse matérielle $u$, par la formule

$$\xi(t) = \int_0^t (D - u)\, dt. \qquad (2)$$

Une bonne approximation consiste à prendre

$$\xi=\int_0^t\left(1-\frac{u}{D}\right)D\,dt=\left[1-\overline{\left(\frac{u}{D}\right)}\right]\int_0^t D\,dt=\left[1-\left(\frac{\overline{u}}{D}\right)\right]x=\frac{x}{\eta}, \tag{3}$$

$\eta$ variant de 9 à 12 quand D varie de 5 000 à 8 000 m/s. Nous avons ainsi calculé $\xi$ pour une large gamme de chocs induits dans l'air par divers types d'explosifs.

Pour relier la conductance mesurée $\Sigma$ à la conductivité moyenne $\overline{\sigma}$ de la zone d'air ionisé, il faut se borner, pour éviter les effets de distorsion du champ électrique, à l'intervalle ($t_1$, $t_2$) (*fig.* 2), où toute la zone ionisée est couverte par les électrodes. Dans cet intervalle, on peut écrire

$$\overline{\sigma}=\Sigma(t)\,\frac{d}{b\,\xi(t)}, \tag{4}$$

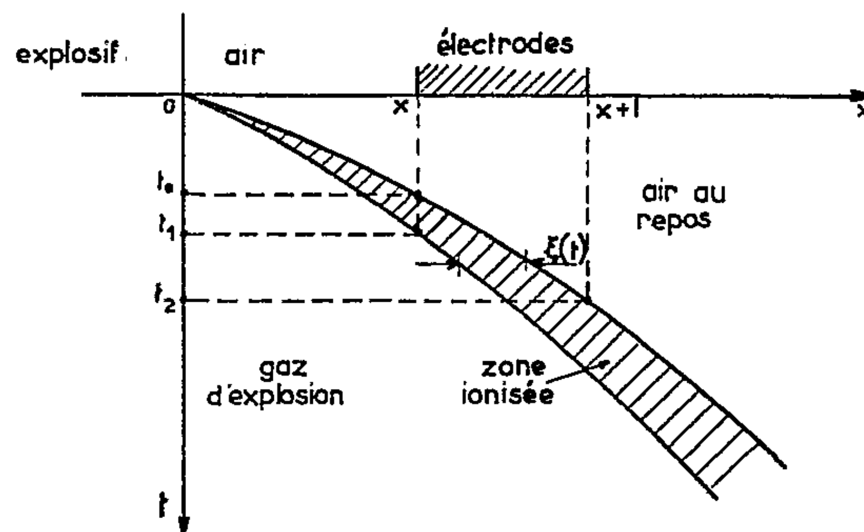



Fig. 2.

où $d$ et $b$ sont les dimensions de la section droite du tube T.

Sur une cinquantaine d'expériences, on a vérifié que $\Sigma(t)$ était bien proportionnel à $\xi(t)$ dans l'intervalle ($t_1$, $t_2$), et inversement proportionnel à la dimension $d$. On a calculé $\overline{\sigma}$ pour l'instant $t_2 = t_0 + (l/D)$, qui correspond au passage du front à l'extrémité des électrodes, et pour lequel la valeur de $\Sigma$ peut être mesurée avec précision. Les points sont portés sur la figure 3.

4. La conductivité théorique du front est donnée par

$$\sigma_0 = ne\mu = \frac{p}{kT}x_0\,e\mu \tag{5}$$

[$n$, nombre d'électrons par centimètre cube; $x_0$, taux d'ionisation au front; $\mu$, mobilité des électrons à (T, $p$)]. Ici, l'énergie cinétique des électrons est d'origine essentiellement thermique, et très peu électrique; dans ce cas, $\mu = \mu_0\,(T/T_0)^{1/2}\,(p_0/p)$. D'après des mesures de Crompton, Huxley et Sutton [1], on a pris $\mu_0 = 5\,200\ \text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (à 0° C-1 atm).

Nous avions déjà calculé $x_0$ en fonction de D [2], en négligeant la formation de NO. Ces valeurs de $x_0$ conduisent à la courbe I de la figure 3. Toutefois, une élévation de pression étant favorable à cette formation,

nous avons repris les calculs en utilisant des tables des fonctions thermodynamiques de l'air ([3]) qui tiennent compte des équilibres conduisant à NO et $NO^+$. On remarque alors que l'hypothèse de la présence de NO ne modifie que d'une quantité négligeable les valeurs des grandeurs thermodynamiques du choc données précédemment ([2]); par contre, vu le faible potentiel d'ionisation de NO, la courbe de conductivité est fortement altérée (courbe II).

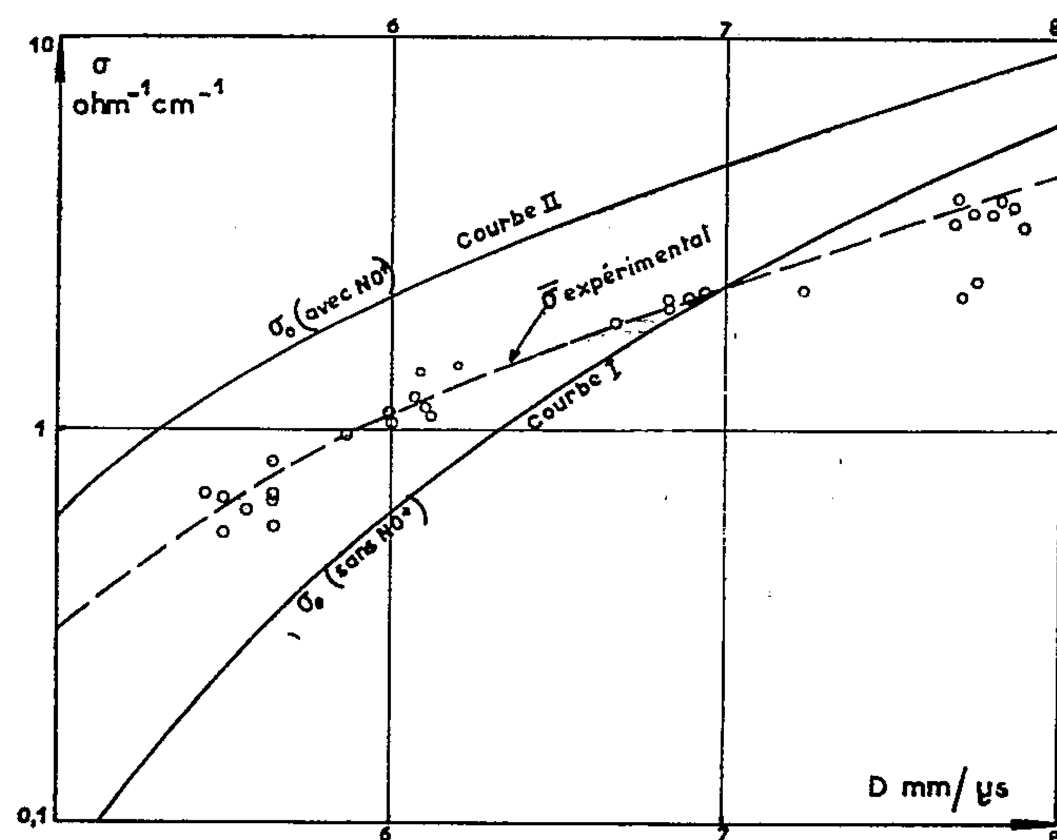



Fig. 3.

Nous notons que les points expérimentaux, qui représentent la conductivité moyenne, se placent bien sur une courbe (en tirets) déduite de II par division par 2. Ce facteur 2 pourrait être expliqué par le profil de l'onde, et aussi par le choix de $\mu_0$. Il n'en reste pas moins que, sur toute la gamme de vitesses de choc étudiée, la courbe expérimentale a une courbure beaucoup plus voisine de la courbe II que de la courbe I. Ce résultat tient donc avec la présence d'ions $NO^+$ dans l'onde; d'après le calcul, jusqu'à 7 000 m/s, c'est-à-dire 10 000° K, plus de la moitié des électrons sont fournis par l'ionisation de NO.

Nous nous proposons d'éprouver ce résultat en étudiant la conductivité d'ondes de choc dans l'azote ou l'oxygène seuls.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

([1]) CROMPTON, HUXLEY et SUTTON, *Proc. Roy. Soc.*, A 218, 1953, p. 507.

([2]) J. THOUVENIN, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 639.

([3]) PREDVODITELEV et coll., *Tables of thermodynamic functions of air*, Infosearch Ltd., London, 1958.

DIÉLECTRIQUES. — *Effets de l'incorporation d'oxydes métalliques sur les propriétés d'un titanate de baryum.* Note de MM. **Gérard Lapluye**, **Georges Morinet** et **Pierre Palla** †, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'addition d'oxydes de lanthane, molybdène et tungstène à un titanate de baryum contenant 51,2 % moléculaire de $TiO_2$, en modifie considérablement les propriétés diélectriques.

L'inclusion systématique, dans un titanate de baryum à 51,2 % moléculaire de $TiO_2$, d'oxydes présents en général sous forme d'impuretés dans ces céramiques, a été étudiée dans une précédente Communication [1]. Les modifications apportées par $La_2O_3$, $WO_3$ et $MoO_3$, aux propriétés de ce même titanate, font l'objet de la présente Note.

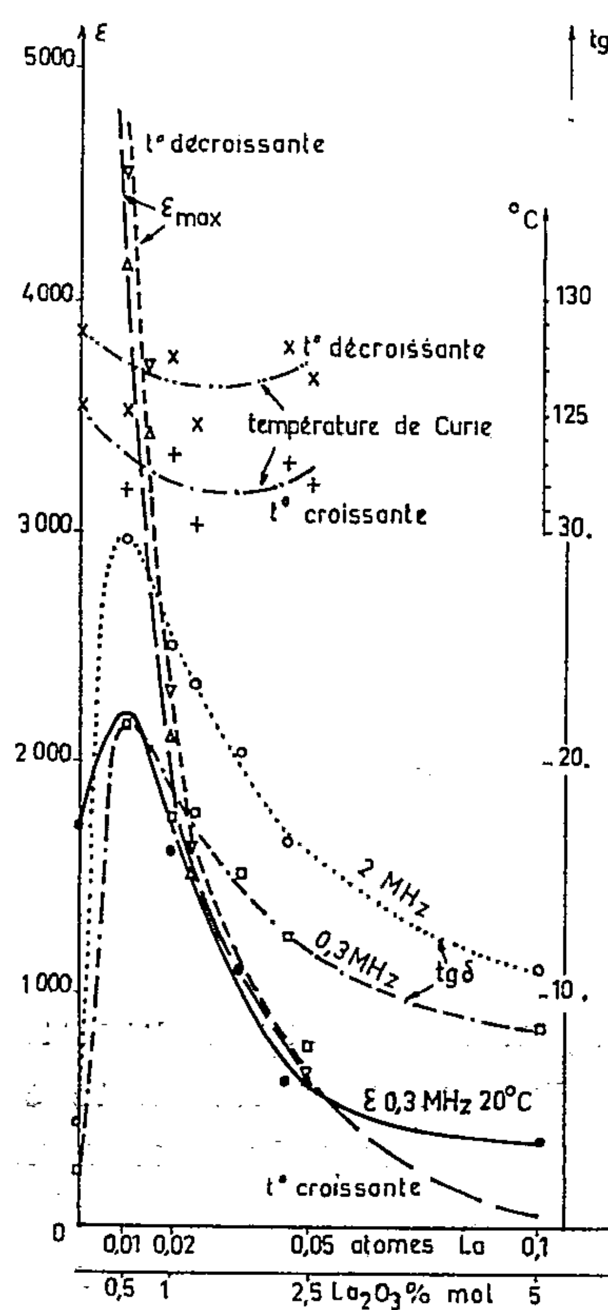



Fig. 1.

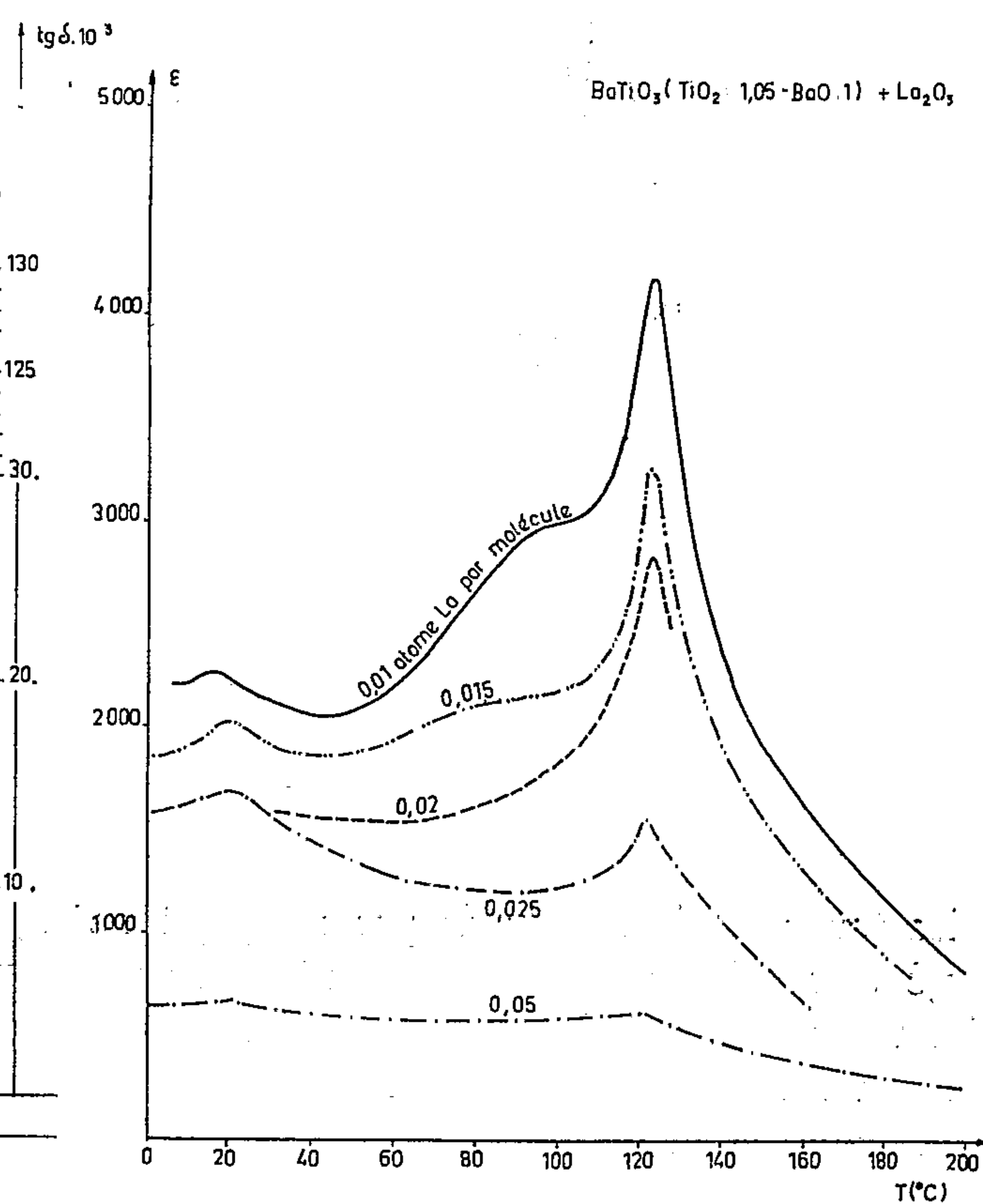



Fig. 2.

Le lanthane a un rayon ionique peu différent de celui du baryum qui le précède immédiatement dans la classification périodique; les rayons ioniques du molybdène, du tungstène et du titane sont très voisins. De plus, la cristallisation de $WO_3$ et $MoO_3$ est nettement apparentée à la structure

pérovskite. L'anhydride tungstique possède, en outre, le caractère ferro-électrique ([2]), ([3]).

Sous l'action de quantités croissantes de $La_2O_3$ (*fig.* 1), la constante diélectrique (ε) mesurée à 20° C et 0,3 MHz tend vers une valeur maximale 2 220, qu'elle atteint pour $10^{-2}$ atome de lanthane par molécule du titanate à 51,2 % $TiO_2$. Elle décroît alors rapidement.

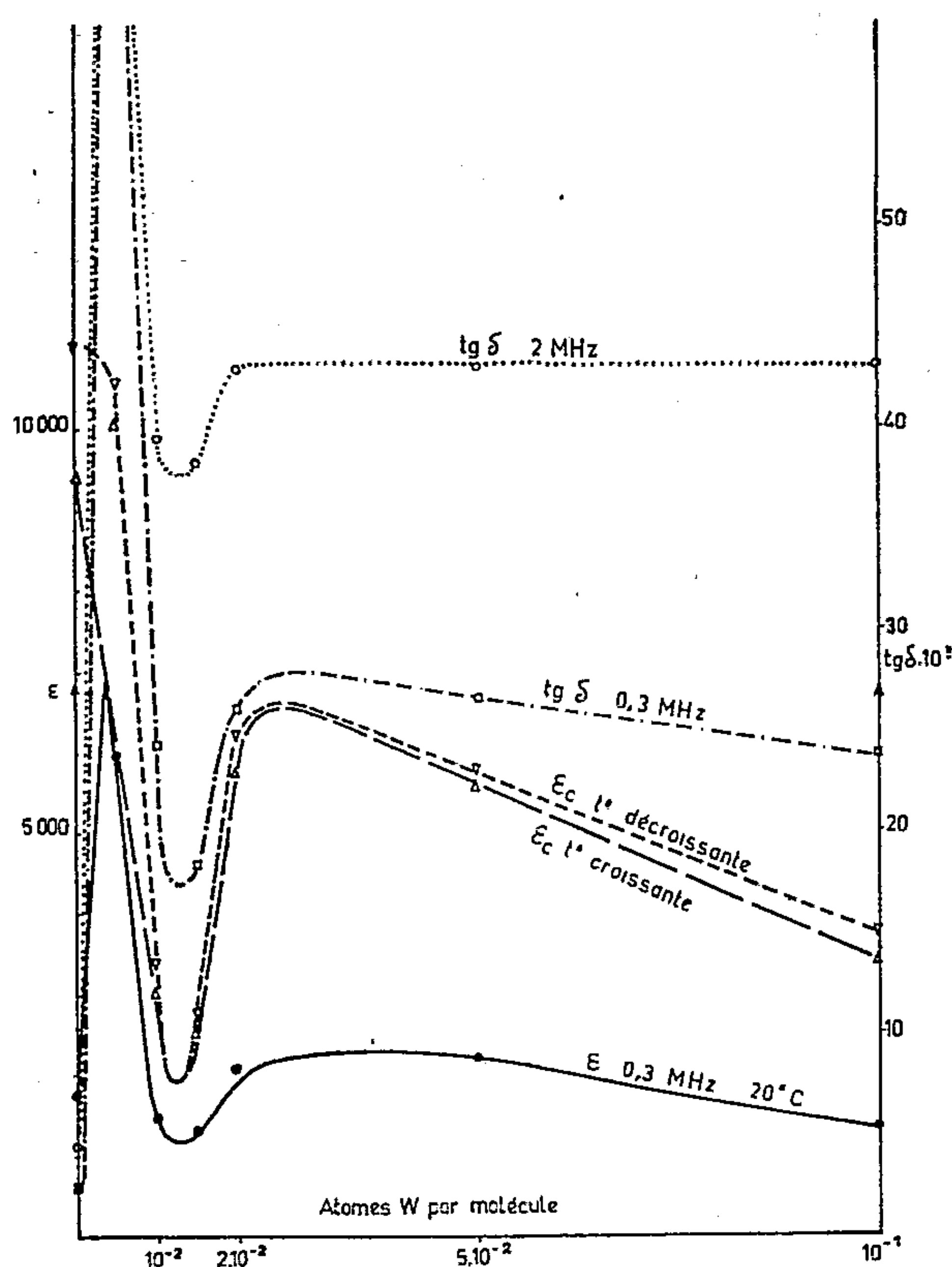



Fig. 3.

La tangente de l'angle de perte (tg δ) à 20° C, mesurée respectivement à 0,3 et 2 MHz, présente un maximum pour $10^{-2}$ atome de lanthane et diminue sans atteindre cependant la valeur initiale pour $10^{-1}$ atome de lanthane. Les courbes de variation de ε et tg δ comportent un point d'inflexion, et la température de Curie un minimum, quand la teneur en lanthane est d'environ $2,4 . 10^{-2}$ atome, égalant celle de $TiO_2$ en excès dans la céramique. Au-dessous de cette concentration, le comportement du produit est semblable à celui qu'on observe sous l'effet d'une addition de baryum. La différence entre les valeurs de tg δ mesurées à 2 et 0,3 MHz (Δ tg δ) décroît continuellement. Les additions de lanthane abaissent la constante diélectrique au point de Curie ($\varepsilon_c$) (*fig.* 2), mais pour les teneurs atomiques inférieures à 0,02, les courbes $\varepsilon = f(T)$ mettent

en évidence un relèvement général de la permittivité dans le domaine ferroélectrique.

Avec $WO_3$ et $MoO_3$ (*fig.* 3 et 4), on note une augmentation importante de $\varepsilon$ et tg $\delta$ dès les faibles additions d'oxyde. $\varepsilon$, $\varepsilon_c$ et tg $\delta$ présentent ensuite simultanément pour chaque oxyde, des minimums et maximums alternés, jusqu'à la teneur d'environ $2{,}5.10^{-2}$ atome par molécule de

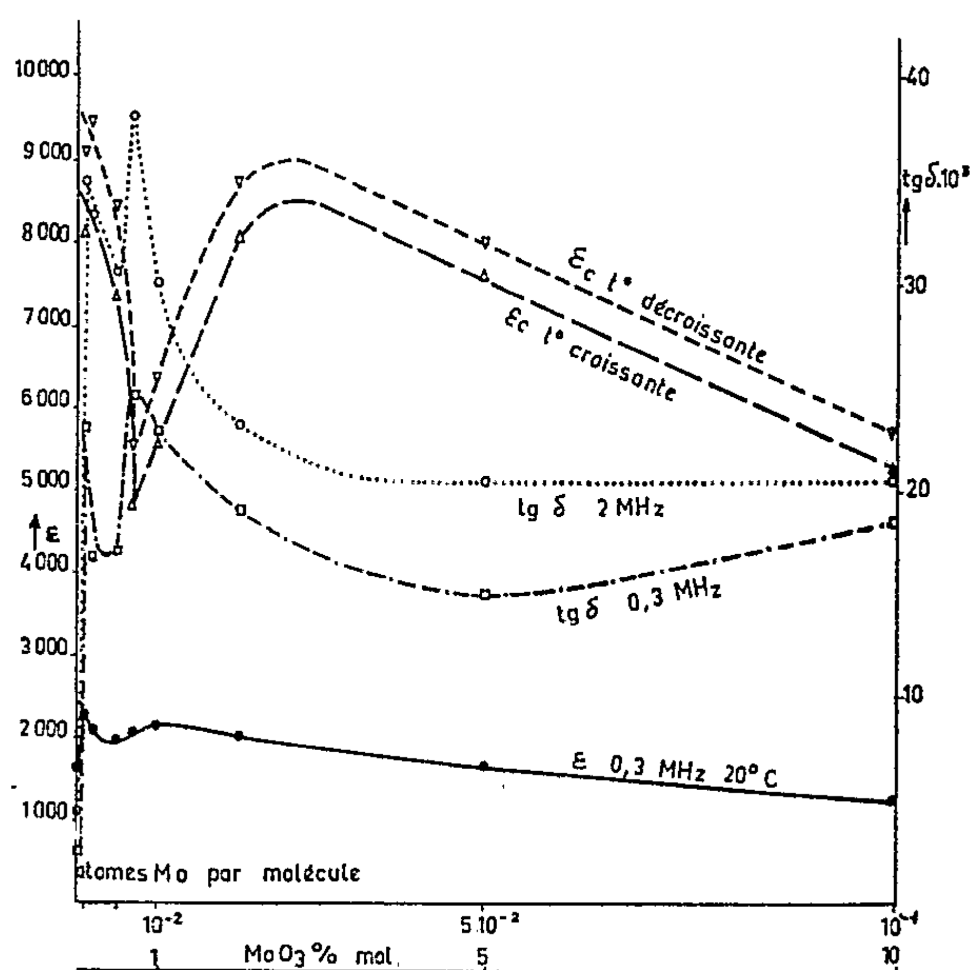



Fig. 4.

titanate. A partir de cette concentration, l'évolution des propriétés est nulle (tg $\delta$ = 2 MHz) ou pratiquement linéaire. Ainsi, la similitude de structure des anhydrides molybdique et tungstique rend compte de leurs influences analogues sur les propriétés diélectriques des céramiques.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 79.
(2) B. MATTHIAS, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 430.
(3) R. UEDA et T. ICHINOKAWA, *J. Phys. Soc. Japan*, 6, 1951, p. 122.

(*Laboratoires de Magnétisme et de Physique du Solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Mécanique statistique d'un réseau d'Ising désordonné.* Note (*) de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente [1], nous avons commencé l'étude théorique d'un réseau d'Ising désordonné. Considérons, dans un solide, un réseau de N spins $\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N$ magnétiquement couplés entre eux et occupant des sites $P_1, P_2, \ldots, P_N$. A l'approximation d'Ising, l'hamiltonien du réseau dans un champ magnétique H sera

$$\mathcal{H} = -\mu H \sum_i \sigma_i - \sum_{i<k} J(r_{ik}) \sigma_i \sigma_k, \tag{1}$$

$r_{ik} = P_i P_k$. Nous appliquons ici au réseau tridimensionnel la méthode utilisée précédemment [1] pour l'étude de la chaîne linéaire désordonnée.

1. De nombreux faits expérimentaux conduisent à l'étude d'un réseau d'Ising désordonné. C'est ainsi que :

*a*. La susceptibilité magnétique des impuretés non ionisées dans les semi-conducteurs présente des déviations par rapport à la loi de Curie. Ces déviations sont dues aux interactions coulombiennes entre les impuretés. Nous avons montré [1] que lorsque les impuretés sont des donneurs, ces interactions peuvent être mises sous la forme (1). Nous avons calculé $J(r)$ et prouvé que

$$J(r) \sim e^{-\frac{2r}{a_0}} P\left(\frac{r}{a_0}\right) \quad \text{pour} \quad r \to \infty,$$

P étant un certain polynome et $a_0$ le rayon de la première orbite de Bohr de l'électron « donné » lié à l'impureté.

*b*. Les solutions solides de terres rares dans un supraconducteur, même à faible dilution, sont souvent ferromagnétiques [2]. Ici, l'interaction entre deux ions de terres rares consiste en un échange entre les spins des électrons 4*f* de terres rares par l'intermédiaire des électrons de conduction du supraconducteur. Cette interaction est analogue au processus d'échange de Ruderman et Kittel entre deux spins nucléaires dans un métal [3]. On aura ici

$$J(r) \sim \frac{\cos kr}{r^3} \quad \text{pour} \quad r \to \infty.$$

Dans les deux cas *a* et *b*, les intégrales

$$I = 4\pi \int_0^\infty J(r) r^2 \, dr, \qquad K = 4\pi \int_0^\infty J^2(r) r^2 \, dr \tag{2}$$

convergent.

2. Chaque $\sigma_i$ est un opérateur dont les valeurs propres sont $s_i = \pm 1$. Les valeurs propres de $\mathcal{H}$ sont donc

$$E(s) = -\mu H \sum_i s_i - \sum_{i<k} J(r_{ik}) s_i s_k. \tag{3}$$

Les $J(r_{ik})$ sont des variables aléatoires. Désignons par $P_s(E)\,dE$ la probabilité que $E < E(s) < E + dE$. La fonction de partition du réseau d'Ising désordonné en équilibre thermodynamique sera

$$Q(T) = \sum_{s_1=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} \int_{-\infty}^{+\infty} P_s(E)\, e^{-\frac{E}{kT}}\, dE. \tag{4}$$

Rigoureusement, (4) représente un gaz de spins en équilibre. Dans les applications physiques *a* et *b*, l'équilibre thermodynamique est bien réalisé en ce qui concerne les orientations des spins, mais il peut ne pas l'être en ce qui concerne les positions $P_1, P_2, \ldots, P_N$ des différents spins. En ce cas, (4) ne représentera correctement notre réseau de spins désordonné qu'à condition que les corrélations d'espace contenues dans (4) demeurent faibles, donc pourvu que $J(r_{ik})/kT < 1$ pour la plupart des couples $(ik)$ de proches voisins.

3. Suivant la méthode introduite dans la Note citée ([1]), nous considérons tous les $J(r_{ik})$ comme des variables indépendantes. On peut montrer que cette approximation conduit à des résultats rigoureusement corrects pourvu que $n|I| \ll kT$ et à des résultats assez satisfaisants pourvu que $n|I| < kT$. $n$ désigne le nombre de spins par centimètre cube. Si, introduisant les diagrammes de Ursell-Mayer ([4]), on représente chaque facteur $J(r_{ik})$ par une ligne $P_i P_k$, cette approximation équivaut à ne tenir compte rigoureusement, parmi tous les diagrammes irréductibles de Ursell-Mayer, que de ceux à deux sommets (« vertices »).

Avec cette approximation, $P_s(E)$ est donné par le théorème de Gauss :

$$P_{s_i}'(E) = \lambda\, e^{-\frac{(E-\overline{E}(s))^2}{2m^2}}, \tag{5}$$

avec

$$\overline{E}(s) = -\mu H \sum_i s_i - \frac{n}{N} I \sum_{i<k} s_i s_k,$$

$$m^2 = \frac{nNK}{2}. \tag{6}$$

Portons (5) dans (4), il vient pour $\mu H \ll kT$ et $n|I| < kT$ :

$$Q(T) = e^{\frac{m^2}{2k^2T^2}}\, e^{-\frac{nI}{2kT}}\, e^{\frac{\mu^2 H^2}{4k^2T^2\beta}}\, \beta^{-\frac{1}{2}}, \tag{7}$$

avec

$$\beta = \frac{1}{2}\,\frac{kT - nI}{NkT}. \tag{8}$$

4. La susceptibilité magnétique $\chi$ (T) est donnée, pour $n\,|\,\mathrm{I}\,| < k\mathrm{T}$, par

$$\chi(\mathrm{T}) = k\mathrm{T}\,\frac{\partial^2 \log \mathrm{Q}(\mathrm{T})}{\partial \mathrm{H}^2} = \frac{\mathrm{N}\mu^2}{k\mathrm{T}}\,\frac{1}{1 - \dfrac{4\pi n}{k\mathrm{T}}\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{J}(r)\,r^2\,dr}, \tag{9}$$

$\mathrm{N}\mu^2/k\mathrm{T}$ est la susceptibilité donnée par la loi de Curie.

Dans le cas *a* (impuretés dans un semi-conducteur) J ($r$) < 0, deux spins voisins tendront donc à être antiparallèles. La susceptibilité $\chi$ (T) donnée par (9) est une fonction plus lentement variable de 1/T que la susceptibilité de Curie $\mathrm{N}\mu^2/k\mathrm{T}$, en accord avec les résultats expérimentaux.

Dans le cas *b* (solutions solides de terres rares dans un supraconducteur), on a I > 0. La susceptibilité $\chi$ (T) devient infinie pour la température $\mathrm{T}_c$ donnée par

$$\mathrm{T}_c = \frac{4\pi n}{k}\int_0^\infty \mathrm{J}(r)\,r^2\,dr, \tag{10}$$

$\mathrm{T}_c$ est la température de Curie de la solution solide. On voit que cette température est proportionnelle au nombre $n$ d'ions de terres rares par centimètre cube dans le supraconducteur, en accord avec les résultats expérimentaux. Mais la valeur (10) de $\mathrm{T}_c$ n'est qu'approximative, et la proportionnalité de $\mathrm{T}_c$ à $n$ ne vaudra sans doute que pour les valeurs suffisamment faibles de $n$.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) J. Seiden, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2313.

(2) Matthias, Suhl et Corenzwit, *Phys. Rev. Letters*, 1, 1958, p. 92.

(3) Ruderman et Kittel, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 99.

(4) R. Brout, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 824.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Contribution à l'étude des amplificateurs paramétriques.* Note (*) de MM. **Gérard Marie** et **Yves Angel**, transmise par M. Louis Leprince-Ringuet.

Les amplificateurs paramétriques utilisent, comme source d'énergie, la modulation d'une réactance variable. Celle-ci peut être une réactance quasi linéaire mais modulée par un moyen extérieur, ou une réactance non linéaire parcourue à la fois par les signaux d'utilisation et la modulation.

Prenons, pour fixer les idées, le cas d'une self modulée à fréquence $f_p$ :

$$L = L_0 + l \cos \omega_p t.$$

Quand cette self est parcourue par un courant

$$i_1 = I_1 \cos(\omega_1 t + \varphi_1),$$

la modulation fait apparaître, aux bornes de L, deux composantes de fréquences :

$$f_2 = f_p - f_1 : \quad v_2 = -\frac{1}{2} l I_1 (\omega_p - \omega_1) \sin(\omega_p t - \omega_1 t - \varphi_1)$$

et

$$f_3 = f_p + f_1 : \quad v_3 = -\frac{1}{2} l I_2 (\omega_p + \omega_1) \sin(\omega_p t + \omega_1 t + \varphi_1).$$

Si le circuit contenant la self est accordé sur l'une de ces fréquences, il sera le siège de courants qui, par intermodulation avec $f_p$, engendreront des forces électromotrices de fréquence $f_1$ et $2f_p - f_1$, ou $f_1$ et $2f_p + f_1$. La présence de composantes à fréquence $f_1$ signifie qu'il y a une réaction vers l'entrée. On peut caractériser ces systèmes par les gains en tension des boucles de réaction :

$$\text{boucle } f_1, f_2, f_1 : \quad \text{gain } P = \frac{l^2 \omega_1 \omega_2}{4 r_1 r_2},$$

$$\text{boucle } f_1, f_3, f_1 : \quad \text{gain } P' = \frac{l^2 \omega_1 \omega_3}{4 r_1 r_3},$$

$r_1$, $r_2$, $r_3$ représentant ici les résistances du circuit aux fréquences d'accord, $f_1$, $f_2$ et $f_3$, vues de la maille où se trouve la self modulée.

Les propriétés des systèmes fondamentaux à accord sur $f_1$ et $f_2$ d'une part et à accord sur $f_1$ et $f_3$ d'autre part, ont été étudiés par de nombreux auteurs (1) et (2). Elles sont rappelées en tête du tableau I, dans lequel on a considéré des circuits sans pertes et fait figurer les gains d'insertion des amplificateurs, c'est-à-dire le rapport entre la puissance délivrée à la sortie et la puissance maximale disponible de la source.

Le système $f_1$, $f_2$ peut être considéré comme un amplificateur de gain direct 1, et de gain de conversion $P\omega_2/\omega_1$, en puissance, soumis à une

réaction positive de gain de boucle P, en amplitude. Il n'est stable que si $P < 1$. Comme dans tout amplificateur à réaction positive sa bande passante décroît comme $(1-P)$. Le bruit supplémentaire de cet amplificateur vient essentiellement de la résistance de charge $r_2$, de température de bruit $T_2$, et peut être caractérisé par le bruit d'une résistance égale, en valeur absolue, à la résistance négative $-Pr_1$ ramenée dans le circuit d'entrée par la réaction, résistance portée à la température $T_2\omega_1/\omega_2$.

Le système $f_1/f_3$ peut être considéré comme un amplificateur de gain direct 1, et de gain de conversion $P'\omega_3/\omega_1$, soumis à une réaction négative de gain de boucle P'. Seul le gain de conversion peut être supérieur à 1, et cela nécessite $f_3 \gg f_1$; quand la largeur de bande $\delta_3$ du circuit à la fréquence $f_3$ est supérieure à celle $\delta_1$ à la fréquence $f_1$, la largeur de bande de l'amplificateur croît comme $(1+P')$ quand on fait croître P'. Le bruit supplémentaire est équivalent au bruit de la résistance positive $P'r_1$ ramenée dans le circuit d'entrée par la réaction négative, portée à la température $T_3\omega_1/\omega_3$, $T_3$ représentant la température de bruit de la résistance de charge $r_3$.

Considérons maintenant un système accordé à la fois sur $f_1$, $f_2$ et $f_3$, dont les propriétés figurent au tableau I. Il est possible d'interpréter ces propriétés en considérant les deux boucles de réaction précédentes, caractérisées par P et P'. Ces facteurs sont proportionnels à $l^2$ et donc à la puissance de modulation, et sont liés entre eux par la relation : $P/P' = \omega_2 r_3/\omega_3 r_2$. L'étude de la stabilité de ce système montre que, dans le cas général, le seuil de stabilité est déterminé par : $P-P' = 1$. Pour $P-P' \geqq 1$, le système oscille sur $f_1$, $f_2$ et $f_3$. Cependant, dans le cas où $\delta_3$ est inférieur à $\delta_2$ et sous certaines conditions supplémentaires liant $\delta_1$, $\delta_2$, $\delta_3$, P et P', le système peut osciller pour $P-P' < 1$, mais sur des fréquences décalées par rapport à l'accord $f_1 \pm \beta$, $f_2 \pm \beta$, $f_3 \pm \beta$.

En entrée sur $f_1$, nous avons un amplificateur de gain direct 1 et de gains de conversion $P\omega_2/\omega_1$ et $P'\omega_3/\omega_1$, en puissance, soumis à une réaction de gain $P-P'$, en amplitude, réaction positive ou négative suivant le signe de $P-P'$. En particulier si le circuit est tel que $r_3/\omega_3 = r_2/\omega_2$ et $\delta_3 = \delta_2$, la réaction est nulle, l'amplificateur est stable, de bande constante et de gain proportionnel à la puissance de modulation.

En entrée sur $f_2$, nous avons un amplificateur de gain direct 1 et de gains de conversion $P\omega_1/\omega_2$ et $PP'\omega_3/\omega_2$, soumis à une réaction dont le gain de boucle serait P, diminué lui-même dans le rapport $1/(1+P')$ par une réaction négative P'. La réaction globale est toujours positive, de gain $P/(1+P')$.

En entrée sur $f_3$, nous avons un amplificateur de gain direct 1 et de gains de conversion $P'\omega_1/\omega_3$ et $PP'\omega_2/\omega_3$, soumis à une réaction négative dont le gain de boucle serait P', augmenté lui-même dans le rapport $1/(1-P)$ par une réaction positive P. La réaction globale $-P'/(1-P)$ est négative ou positive suivant que P est inférieur ou supérieur à 1. Dans le domaine

de fonctionnement $1 < P < 1 + P'$, le gain de la réaction est positif et et supérieur à 1. La résistance totale du circuit d'entrée :

$$r_3 + r_3 \frac{P'}{1-P} = r_3 \frac{1 - P + P'}{1 - P}$$

est négative, et le courant circule, dans l'entrée, en sens inverse de celui où le ferait circuler la source. Le système est cependant stable. En effet le décrément, quotient de la résistance par la dérivée de la réactance, reste positif, ces deux grandeurs se trouvant simultanément négatives. Ce phénomène, que nous avons pu observer expérimentalement, a été signalé par M. de Vries des Laboratoires Philips à Eindhoven.

Le tableau I donne les températures de bruit des résistances ramenées à l'entrée qui feraient circuler le même courant de bruit à la sortie. Les expressions donnant les tensions de bruit à la sortie seraient différentes dans le cas des entrées sur $f_2$ et $f_3$.

Cette étude pourrait être généralisée à un système à 4 fréquences, par exemple, en introduisant une nouvelle boucle de réaction négative $f_2, f_4, f_2$, avec $f_4 = f_p + f_2 = 2f_p - f_1$, de gain de boucle P″. En entrée sur $f_1$ la réaction globale serait alors $P/(1 + P'') - P'$.

TABLEAU I.

| Types d'amplificateurs. Accords. | Entrée. | Sortie. | Gain d'insertion. | Résistance ramenée. | Température de bruit. | Largeur de bande. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $f_1$ et $f_2$ | $f_1$ | $f_2$ | $\frac{4P}{(1-P)^2}\frac{\omega_2}{\omega_1}$ | $-P_{r_1}$ | $T_2\frac{\omega_1}{\omega_2}$ | $k(1-P)\delta_1$ |
| $f_1$ et $f_3$ | $f_1$ | $f_3$ | $\frac{4P'}{(1+P')^2}\frac{\omega_3}{\omega_1}$ | $+P'_{r_1}$ | $T_3\frac{\omega_1}{\omega_3}$ | $k'(1+P')\delta_1$ |
| $f_1$, $f_2$ et $f_3$ | $f_1$ | $f_2$ | $\frac{4P}{(1-p+P')^2}\frac{\omega_2}{\omega_1}$ | $-P_{r_1}$ | $\to T_2\frac{\omega_1}{\omega_2}$ | $k''(1-P+P')\delta_1$ |
| | | $f_3$ | $\frac{4P'}{(1-P+P')^2}\frac{\omega_3}{\omega_1}$ | $+P'_{r_1}$ | $\to T_3\frac{\omega_1}{\omega_3}$ | |
| | $f_2$ | $f_1$ | $\frac{4P}{(1-P+P')^2}\frac{\omega_1}{\omega_2}$ | $-\frac{P_{r_2}}{(1+P')^2}$ | $\to T_1\frac{\omega_2}{\omega_1}$ | |
| | | $f_3$ | $\frac{4PP'}{(1-P+P')^2}\frac{\omega_3}{\omega_2}$ | $-\frac{PP'_{r_2}}{(1+P')^2}$ | $\to T_3\frac{\omega_2}{\omega_3}$ | |
| | $f_3$ | $f_1$ | $\frac{4P'}{(1-P+P')^2}\frac{\omega_1}{\omega_3}$ | $+\frac{P'_{r_3}}{(1-P)^2}$ | $\to T_1\frac{\omega^3}{\omega_1}$ | |
| | | $f_2$ | $\frac{4PP'}{(1-P+P')^2}\frac{\omega_2}{\omega_3}$ | $-\frac{PP'_{r_3}}{(1-P)^2}$ | $\to T_2\frac{\omega_3}{\omega_2}$ | |

$k, k', k'' < 1$ ; $\neq 1$ si les largeurs de bande $\delta_2$ et $\delta_3$ sont supérieures à $\delta_1$.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) J. M. MANLEY et H. E. ROWE, *Some general properties of non linear elements*, Part I, *Proc. Inst. Rad. Engrs*, 44, nº 7, p. 904-913.

(2) H. E. ROWE, *ibid.*, Part II, *Proc. Inst. Rad. Engrs*, 46, nº 5, p. 850-860.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Comportement d'un plasmoïde de haute fréquence en présence d'un champ magnétique.* Note (*) de M. **Richard Geller**, présentée par M. Francis Perrin.

Les plasmoïdes H. F. plongés dans un champ magnétique présentent une instabilité quand la fréquence gyromagnétique des électrons s'approche de la fréquence de résonance des électrons du plasma.

Dans une précédente Note [1] nous avons étudié l'obtention d'un plasmoïde H. F. ainsi que certaines de ses propriétés. La présente Note a pour but de décrire le comportement d'un tel plasmoïde plongé dans des champs magnétiques d'intensité variable.

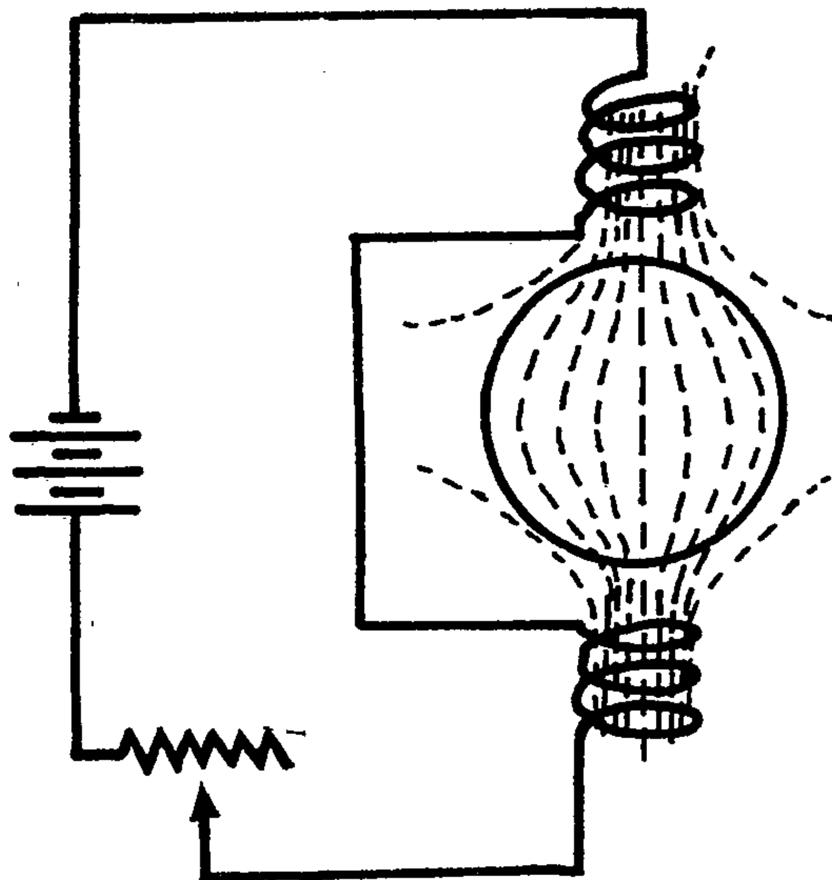


Fig. 1.

Les champs magnétiques sont obtenus au moyen de deux bobines parcourues par un courant continu d'intensité réglable. Le plan de la boucle H. F. d'excitation est perpendiculaire à l'axe des bobines. Ces dernières peuvent être connectées en série ou en opposition, ce qui a pour effet de donner aux lignes de force magnétique les formes des figures 1 ou 2 constituant des bouteilles magnétiques très élémentaires.

Les photos figures 3 et 4 montrent des plasmoïdes H. F. enfermés dans ces bouteilles. On peut maintenir ces structures des heures durant.

Il est remarquable que l'obtention de ces structures n'est possible que pour des valeurs du champ magnétique

$$B \gg \frac{m}{e}\omega_0,$$

où $\omega_0$ est la pulsation électronique du plasma $(\omega_0 = \sqrt{4\pi ne^2/m})$, rappelons que dans le cas du plasmoïde $\omega_0 \simeq \omega_{\text{H.F.}}$ où $\omega_{\text{H.F.}}$ est la pulsation excitatrice de l'oscillateur H. F.

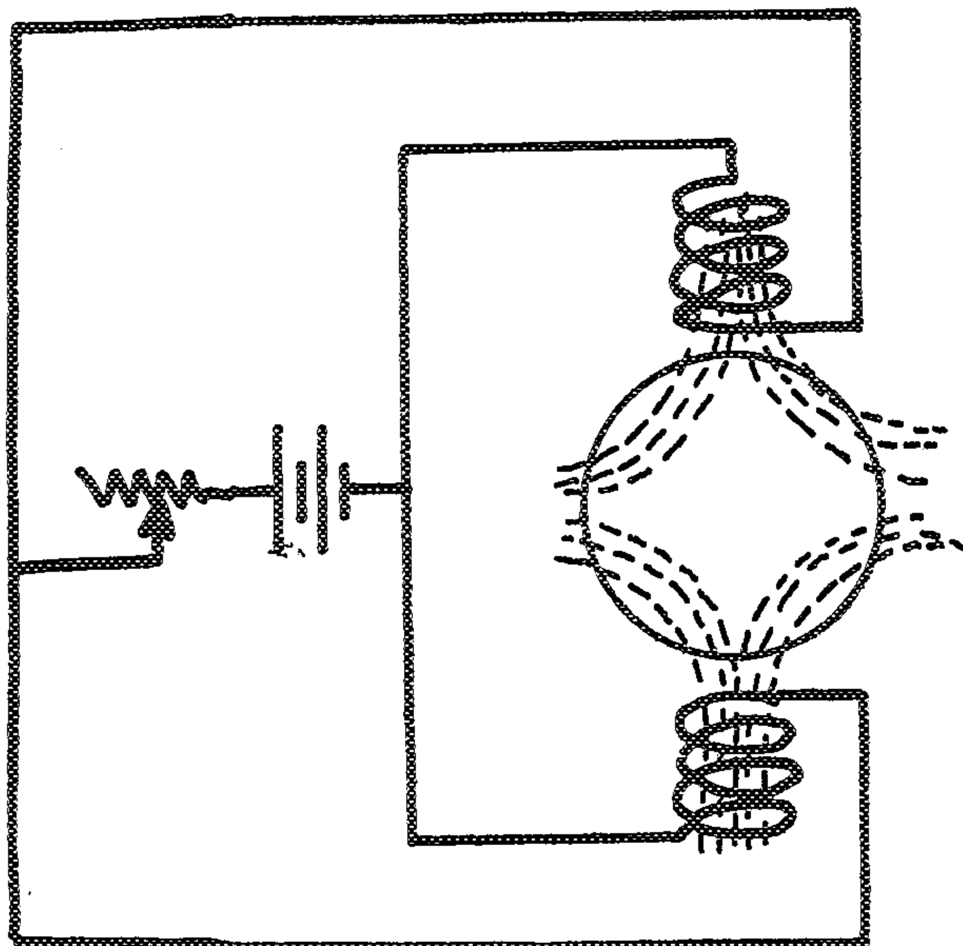


Fig. 2.

Pour des valeurs de $B < (m/e)\,\omega_0$ le plasmoïde garde sensiblement sa forme originale.

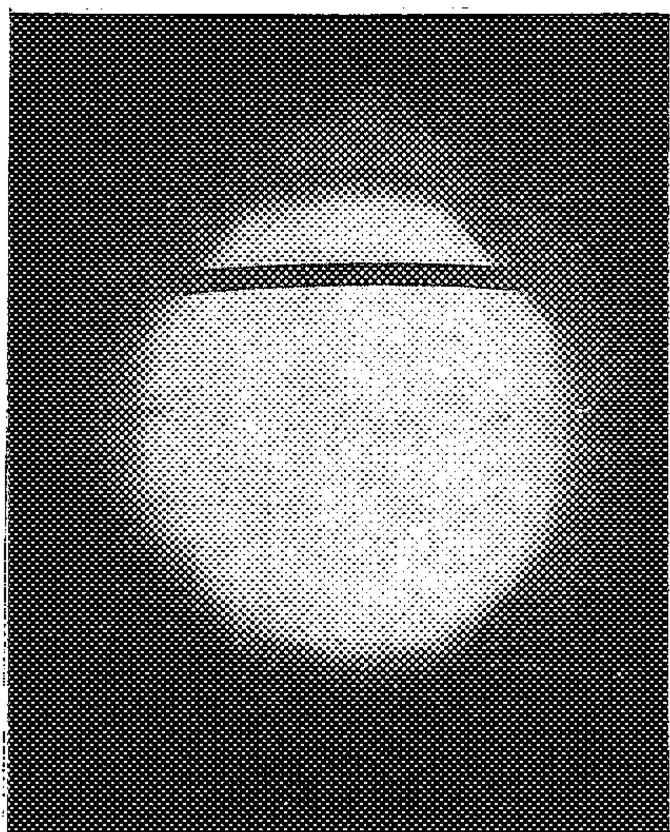


Fig. 3.

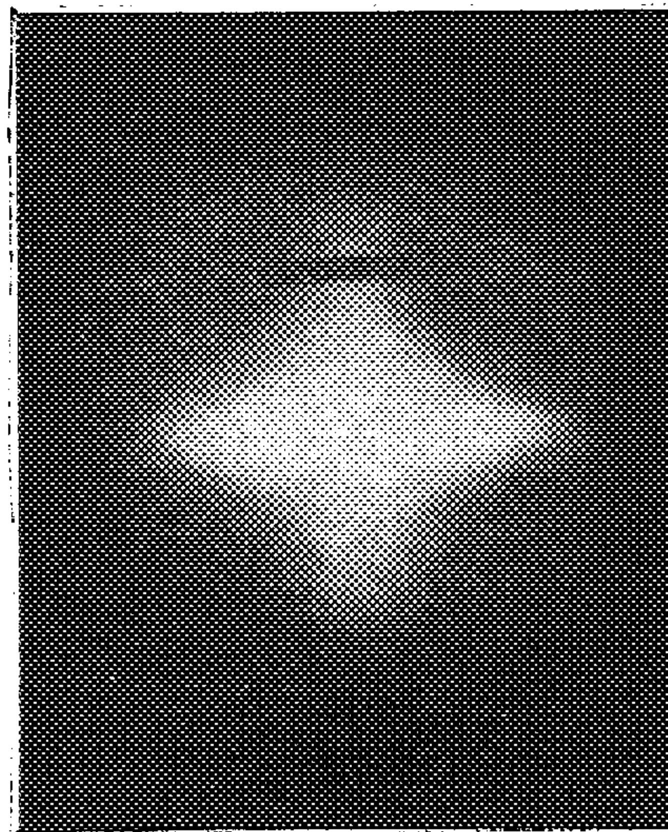


Fig. 4.

Dans le cas des bobines connectées en série on peut constater une instabilité très nette quand le champ magnétique passe par une valeur

$$B_g \simeq \frac{m}{e}\,\omega_0.$$

C'est-à-dire quand la pulsation gyromagnétique des électrons du plasma $\omega_g$ vaut sensiblement la pulsation électronique du plasma $\omega_0$. A ce moment on constate que si le champ excitateur H. F. est faible, le plasma s'éteint, s'il est supérieur à quelques volts par centimètre le plasmoïde diffuse dans tout le volume de l'enceinte. Cette expérience montre que pour les faibles valeurs du champ H. F. excitateur la résonance électronique du plasma constitue un mécanisme d'ionisation plus efficace que la résonance gyromagnétique.

Dans le cas des bobines connectées en opposition, l'instabilité franche du plasmoïde à la fréquence gyromagnétique est remplacée par une suite de déformations amenant progressivement le plasmoïde de sa forme originale à la structure de la figure 4. Dans ce cas en effet l'intensité du champ magnétique n'est pas uniforme dans le volume occupé par le plasmoïde et la condition $\omega_0 \simeq \omega_g$ ne peut être satisfaite globalement pour ce dernier. Une étude détaillée des plasmoïdes H. F. est actuellement en cours. Elle est effectuée au Service de Physique appliquée à Saclay, dans le cadre de la Section d'Ionique générale.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) Production de plasmoïdes H. F. stables à la fréquence de résonance du plasma.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination du moment magnétique nucléaire de* $^{199}$Hg *en partant de la structure hyperfine de la raie* Hg I 5461 Å. Note (*) de MM. **Ion I. Agarbiceanu**, **Nicolas Ionesco-Pallas**, **Vasile Drăganesco**, **Nicolas Comanicïu** et **Vasile Tatu**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Une Note antérieure publiée par quelques-uns de nous (1) concernant la structure hyperfine de la raie 5 461 Å ($6s\,6p\,^3P_2$-$6s\,7s\,^3S_1$), a fait l'objet d'une critique sur les circonstances expérimentales employées (2). Les motifs essentiels des erreurs étaient les suivants :

— la distance focale de l'objectif de la chambre photographique était sensiblement différente de celle inscrite sur l'appareil;

— le rapport des épaisseurs dans le montage composé dépassait les limites de tolérance admise pour un nombre entier;

— les étalons Fabry-Perot employés avaient des couches réfléchissantes anciennes et de facteur de réflexion faible.

Dans la Note présente les résultats ont été obtenus dans les conditions suivantes qui éliminent les déficiences mentionnées plus haut :

— l'emploi de plusieurs chambres photographiques avec des distances focales différentes, qui ont été mesurées avec soin;

— étant donné qu'on n'a pas cherché la résolution du centre de la raie spectrale, on s'est contenté d'un seul étalon avec une épaisseur de 3 mm dans le domaine spectral duquel est comprise la structure entière de la raie;

— l'étalon, construit entièrement dans notre Institut, a un facteur de réflexion de plus de 0,9.

Dans le tableau ci-dessous nous avons donné les résultats obtenus par nous pour cinq composantes hyperfines du mélange isotopique naturel en comparaison avec les résultats de MM. J. Blaise et H. Chantrel (3).

| Symbole... | C (199). | *h* (201). | *f* (201). | A (199). | *b* (201). |
|---|---|---|---|---|---|
| Blaise et Chantrel......... | 0,7878 | 0,3367 | 0,2271 | —0,2876 | —0,4363 |
| Nos résultats.............. | 0,7875 | 0,3375 | 0,2260 | —0,2874 | —0,4365 |

Nos résultats sont donnés avec une erreur de $\pm$ 1,5 mK.

De ces résultats on obtient pour le facteur d'intervalle A ($^3S_1$) de l'isotope $^{199}$Hg la valeur A ($^3S_1$) = 0,7166 cm$^{-1}$, ce qui permet la détermination du moment magnétique $\mu_{199}$.

Dans ce but la formule du facteur d'intervalle A ($^3A_1$) a été corrigée par le facteur de structure nucléaire

$$A(^3S_1) = \frac{1}{2}\,Y\left(a^0_{6s_{\frac{1}{2}}} + a^0_{7s_{\frac{1}{2}}}\right),$$

où Y = 0,879825 a été calculé dans l'hypothèse de l'absence totale des

courants nucléaires ([4]) (l'état nucléaire étant neutron $4p_{1/2}$). Ici les $a^0_{s_{1/2}}$ ont l'expression connue

$$a^0_{s_{\frac{1}{2}}} = \frac{8}{3} g_1 \frac{R_\infty}{137^2} \frac{ZZ_0^2}{1\,836 n_*^3} \left(1 - \frac{d\sigma}{dn}\right) \chi\left(\frac{1}{2}, Z\right) \quad \text{cm}^{-1}$$

et les grandeurs nécessaires à leur estimation sont :

$$\chi\left(\frac{1}{2}, Z\right) = 2,257\,306; \qquad n_{*6s} = 1,141\,763; \qquad n_{*7s} = 2,241\,886;$$
$$\left(1 - \frac{d\sigma}{dn}\right)_{6s} \approx 1,420\,646; \qquad \left(1 - \frac{d\sigma}{dn}\right)_{7s} \approx 1,058\,216.$$

Les dérivées des nombres quantiques effectifs ont été déterminées exactement en utilisant la méthode des différences finies et en extrapolant la série qui en résulte à l'aide du critérium de convergence de d'Alembert

$$\left(1 - \frac{d\sigma}{dn}\right) \approx \ln(1 + \Delta)\, n_\nu.$$

Le résultat obtenu par nous pour le moment

$$\mu_{199} = +\, 0,506 \text{ m. n.}$$

est en très bon accord avec celui obtenu par la résonance magnétique et corrigé par le facteur diamagnétique

$$\mu_{199} = +\, 0,504 \text{ m. n.}$$

Nous remarquons que dans le Mémoire cité ([3]) de MM. J. Blaise et H. Chantrel, le moment magnétique nucléaire déterminé ($\mu_{199} = +\, 0,530$ m. n.) est affecté par une erreur sensible, presque 5 % par rapport à nos résultats, qui est due à l'emploi d'une valeur inexacte pour le facteur de structure Y et des nombres quantiques différents ([5]).

(*) Séance du 4 janvier 1960.

([1]) I. I. Agarbiceanu, N. Ionesco-Pallas et V. Draganesco, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1054.

([2]) J. Blaise et H. Chantrel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1185.

([3]) J. Blaise et H. Chantrel, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, n° 3, p. 193.

([4]) N. Ionesco-Pallas, *Phys. Rev.*, 115, 1960 (sous presse).

([5]) J. Blaise, Communication privée, novembre 1959.

(*Institut de Physique atomique, Bucarest-Magurele, Roumanie.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Absorption résonnante sans recul du rayonnement $\gamma$ de* 23,8 keV *de* $^{119}$Sn. Note (*) de MM. **Roland Barloutaud**, **Eugène Cotton**, **Jean-Loup Picou** et **Jacques Quidort**, présentée par M. Francis Perrin.

Des expériences d'absorption à plusieurs températures permettent de mettre en évidence l'effet sur le rayonnement de 23,8 keV de $^{119}$Sn. La proportion $f$ de photons émis sans recul du noyau serait, en l'absence de dédoublement quadrupolaire, de $0{,}285 \pm 0{,}015$ à 77° K et de $0{,}045 \pm 0{,}01$ à 300° K. Le déplacement de l'écran à 77° K ne permet pas d'écarter l'influence d'un tel dédoublement.

Le processus d'émission et d'absorption de rayonnement $\gamma$ de basse énergie sans recul du noyau émetteur ou absorbeur a été mis en évidence dans un milieu cristallin à basse température par Mössbauer [1] et interprété à l'aide d'une théorie de Lamb [2]. Diverses expériences ont été effectuées depuis à basse température sur $^{191}$Ir et $^{182}$W [3], [4] et à température ordinaire sur $^{57}$Fe [5], [6]. La présente Note rapporte des résultats préliminaires obtenus à Saclay sur la transition de 23,8 keV de $^{119}$Sn* dont le schéma de désintégration est représenté sur la figure 1 [7].

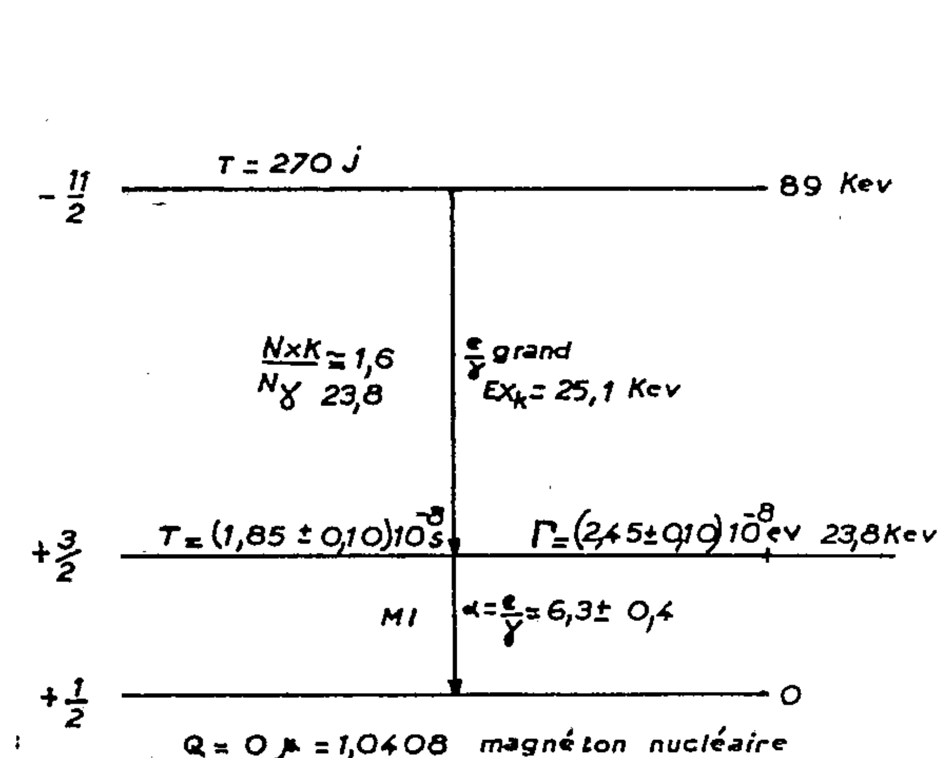



Fig. 1.

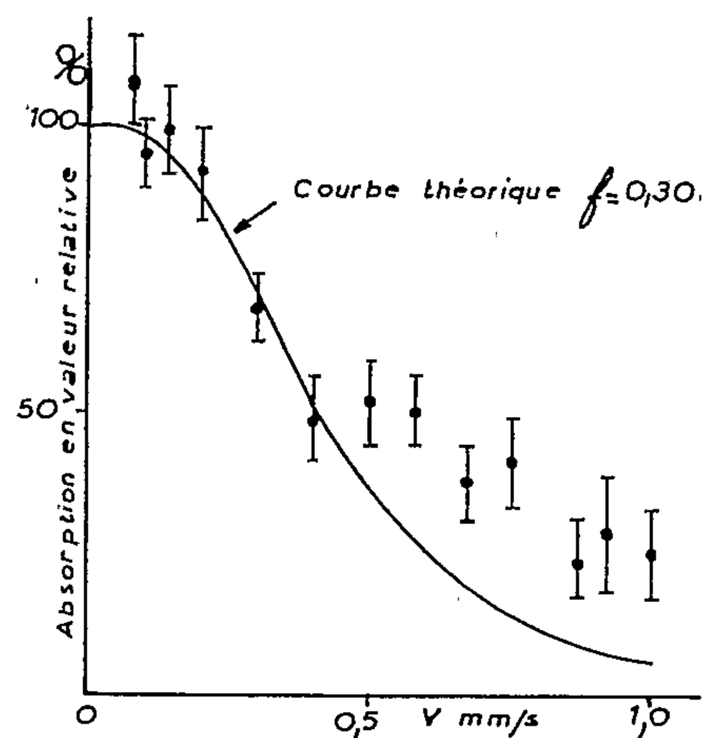



Fig. 2.

Calcul de la transmission. — La section efficace sans recul pour un échantillon d'abondance isotopique $q$ est, pour des photons d'énergie E,

$$\sigma_M(E) = 2\pi\lambda\!\!\!^{-2}\,\frac{2I+1}{2I_0+1}\,\frac{1}{\alpha+1}\,\frac{\dfrac{\Gamma^2}{4}}{(E-E_0)^2+\dfrac{\Gamma^2}{4}}\,pf = \sigma_0 pf\,\frac{\dfrac{\Gamma^2}{4}}{(E-E_0)^2+\dfrac{\Gamma^2}{4}}$$

($\lambda\!\!\!^{-}$, longueur d'onde réduite des photons; $f$, proportion de $\gamma$ absorbés sans recul; $\Gamma$, largeur du niveau; $I_0$ et I, spins des états fondamental et excité; $\alpha$, coefficient de conversion interne de la transition).

Dans le cas d'une source mince, la transmission $T(x)$ d'un écran d'épaisseur $x$ (g/cm$^2$) est donnée par

$$e^{\mu_e x}T(x) = 1 - f\left[1 - e^{-\mu_M \frac{x}{2}} J_0\left(i\mu_M \frac{x}{2}\right)\right],$$

$J_0$ étant la fonction de Bessel d'ordre zéro, et

$$\mu_M = n\sigma_0 p f,$$

$n$ étant le nombre de noyaux par gramme et $\mu_e$ le coefficient d'absorption photoélectrique.

Pour $\mu_M x \gg 1$ (écran infiniment épais), le second membre se réduit à $1 - f$.

Le spectre des photons sortant d'une source d'épaisseur $x_s$ est « élargi » et peut s'exprimer, si l'on néglige la diffusion Rayleigh sans recul, par

$$\frac{dN}{dE} \alpha \frac{\frac{\Gamma^2}{4}}{(E-E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}\left(1 + \frac{\mu_M}{\mu_e}\right)}\left[1 - \exp \mu_e x_s \frac{(E-E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}\left(1 + \frac{\mu_M}{\mu_e}\right)}{(E-E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}\right].$$

La transmission d'un tel spectre à travers un écran fixe doit se calculer comme dans le cas d'une source mince mais l'intégration n'est pas alors analytiquement simple. Pour un écran mobile de vitesse $v$, l'effet Doppler décale l'énergie $E_0$ correspondant à l'écran d'une quantité $E_0(v/c)$.

Corrections diverses. — Afin de comparer les résultats obtenus à la valeur calculée de la transmission, la valeur brute de l'intensité du rayonnement détecté dans le « pic » de 24 keV doit être corrigée des effets suivants : 1° Présence du rayonnement $X_K$ dans le pic (*fig.* 1) (ce rayonnement est du reste éliminé en grande partie grâce à une absorption sélective par un écran de palladium); 2° Réémission de $\gamma$ sans recul; 3° Diffusion Rayleigh.

Ces différents facteurs correctifs ont été, soit évalués, soit considérés comme négligeables après comparaison à d'autres expériences faites à l'aide d'écrans de Z voisin (indium).

Dispositif expérimental. — La source est un disque (obtenu par activation au réacteur EL 3 de $^{118}$Sn enrichi) d'environ 30 mg/cm$^2$. L'écran, constitué d'étain naturel ou de $^{119}$Sn enrichi, peut se déplacer par rapport à la source à des vitesses variant de 0 à 1 mm/s grâce à une vis de palmer actionnée par un petit moteur. La source et l'écran pouvaient être maintenus, soit à une température voisine de celle de l'azote liquide, soit à la température ordinaire, soit à environ 90° C. La détection du rayonnement $\gamma$ était effectuée à l'aide d'un compteur à scintillations [cristal de INa (Tl) d'épaisseur 2 mm].

Résultats. — Des expériences préliminaires ont donné les résultats suivants :

1° *Expériences statiques à températures différentes.* — L'écran

($^{119}$Sn 71,5 %) étant infiniment épais pour l'absorption résonnante ($\mu_M x = 40$), le rapport des intensités aux températures de 360° K (eau chaude) et celle de l'azote liquide 77° K est

$$R_{360}^{77} = \frac{N_{77}}{N_{360}} = 1 - f_{77}$$

en supposant que $f_{360} = 0$ et que le dédoublement quadrupolaire du niveau est beaucoup plus petit que la largeur Γ.

Toutes corrections effectuées, on obtient expérimentalement

$$R_{360}^{77} = 0{,}715 \pm 0{,}015, \qquad \text{d'où} \qquad f_{77} = 0{,}285 \pm 0{,}015.$$

En effectuant la même comparaison entre 360 et 300° K on trouve $f_{300} = 0{,}045 \pm 0{,}01$.

Ces valeurs de $f$ ont été déduites des résultats expérimentaux en négligeant le dédoublement par effet quadrupolaire (action du gradient de champ électrique cristallin sur le moment quadrupolaire électrique de l'état excité de $^{119}$Sn); s'il n'en était pas ainsi, le $f$ réel serait alors plus grand. (Le calcul de $f$ à partir de la température de Debye donne $f_{77°K} = 0{,}6$.)

2° *Expériences dynamiques à* 77° K. — La courbe obtenue est reproduite sur la figure 2. Les imperfections de notre premier dispositif mécanique introduisent des erreurs de mesure qui s'ajoutent aux fluctuations statistiques et dont on a tenu compte pour dessiner les barres d'erreur. Il n'est pas exclu d'interpréter le « palier » de la courbe comme étant dû au dédoublement quadrupolaire de la raie, effet qui nous a été signalé par M. Abragam. La valeur de la largeur naturelle de la raie γ déduite de nos mesures est $(2{,}5 \pm 0{,}8) . 10^{-8}$ eV.

Les expériences se poursuivent pour préciser ces derniers résultats.

(1) R. L. Mössbauer, *Z. Physik*, 151, 1958, p. 124.
(2) W. E. Lamb, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 190.
(3) P. P. Craig et coll., *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 221.
(4) L. L. Lee Jr et coll., *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 223.
(5) J. P. Schiffer et W. Marshall, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 556.
(6) R. V. Pound et G. A. Rebka Jr, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 554.
(7) J. L. Olsen, L. G. Mann et M. Lindner, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 985.

*(Centre d'Études nucléaires de Saclay.)*

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Résonance magnétique nucléaire des protons dans la chabasie.* Note (*) de MM. **Pierre Averbuch**, **Pierre Ducros** et **Xavier Paré**, transmise par M. Louis Néel.

On observe un doublet fin dû à la dissymétrie d'une rotation des molécules d'eau extrêmement rapide. La variation de l'écartement des raies s'explique par la différence de rôle entre les sites occupés par l'eau.

La chabasie est un aluminosilicate naturel de la famille des zéolithes. Sa structure [1], [2], [3] fait apparaître un squelette de tétraèdres $(Si, Al)O_4$ liés par les sommets, formant des sortes de cages où se logent les molécules d'eau et les cations Ca et Na. Ces cages communiquent par des canaux dont le diamètre est d'environ 4 Å (*fig.* 1).

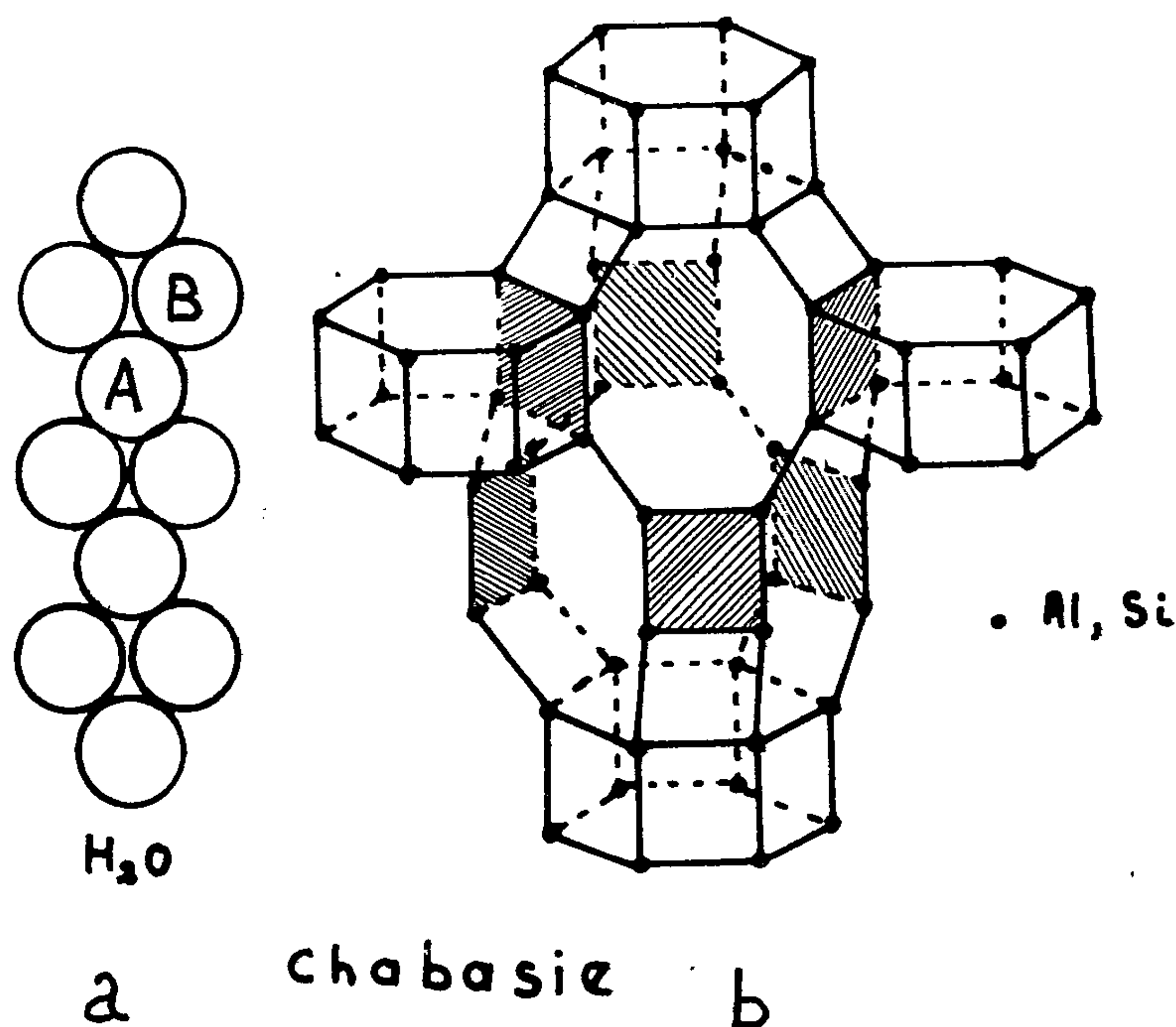



Fig. 1 *a*. — Empilement des molécules d'eau dans une cage; A, sites centraux; B, sites latéraux.
Fig. 1 *b*. — Structure de la chabasie, d'après Dent et Smith.

L'un de nous [4] a étudié la relaxation diélectrique dans ce corps. Il nous a paru intéressant d'étudier la résonance magnétique nucléaire des protons, afin de mieux comprendre le mécanisme de la diffusion de l'eau. Les échantillons utilisés étaient des monocristaux naturels correspondant à la formule $[(Ca, Na_2)Al_2Si_4O_{12}; nH_2O]_2$ par maille rhomboédrique de paramètres $a = 9{,}35$ Å, $\alpha = 94^\circ 37'$. Dans les conditions ordinaires de température et de pression partielle de vapeur d'eau, l'équilibre a lieu pour $n \simeq 5{,}5$. A la saturation on a environ $n = 6$.

Nous avons observé la figure de résonance des protons à la fréquence de 16 MHz. Elle se compose de deux raies larges d'environ 0,1 Gs, situées à égale distance de part et d'autre du champ de résonance du proton libre. La séparation de ces raies est bien représentée par la formule

$$\Delta H = k(3\cos^2\alpha - 1),$$

où $\alpha$ est l'angle de l'axe ternaire du cristal avec le champ magnétique directeur. A température ordinaire $k = 0,7$ Gs; $T_1$ et $T_2$ mesurés par la méthode des échos de spins sont respectivement égaux à 10 et 2 ms.

Nous avons également diminué le nombre de molécules d'eau par cage, par pompage ou par chauffage; on trouve alors une variation de $k$ en sens inverse de la teneur en eau (*fig.* 2).

On peut interpréter ces résultats par le modèle suivant.

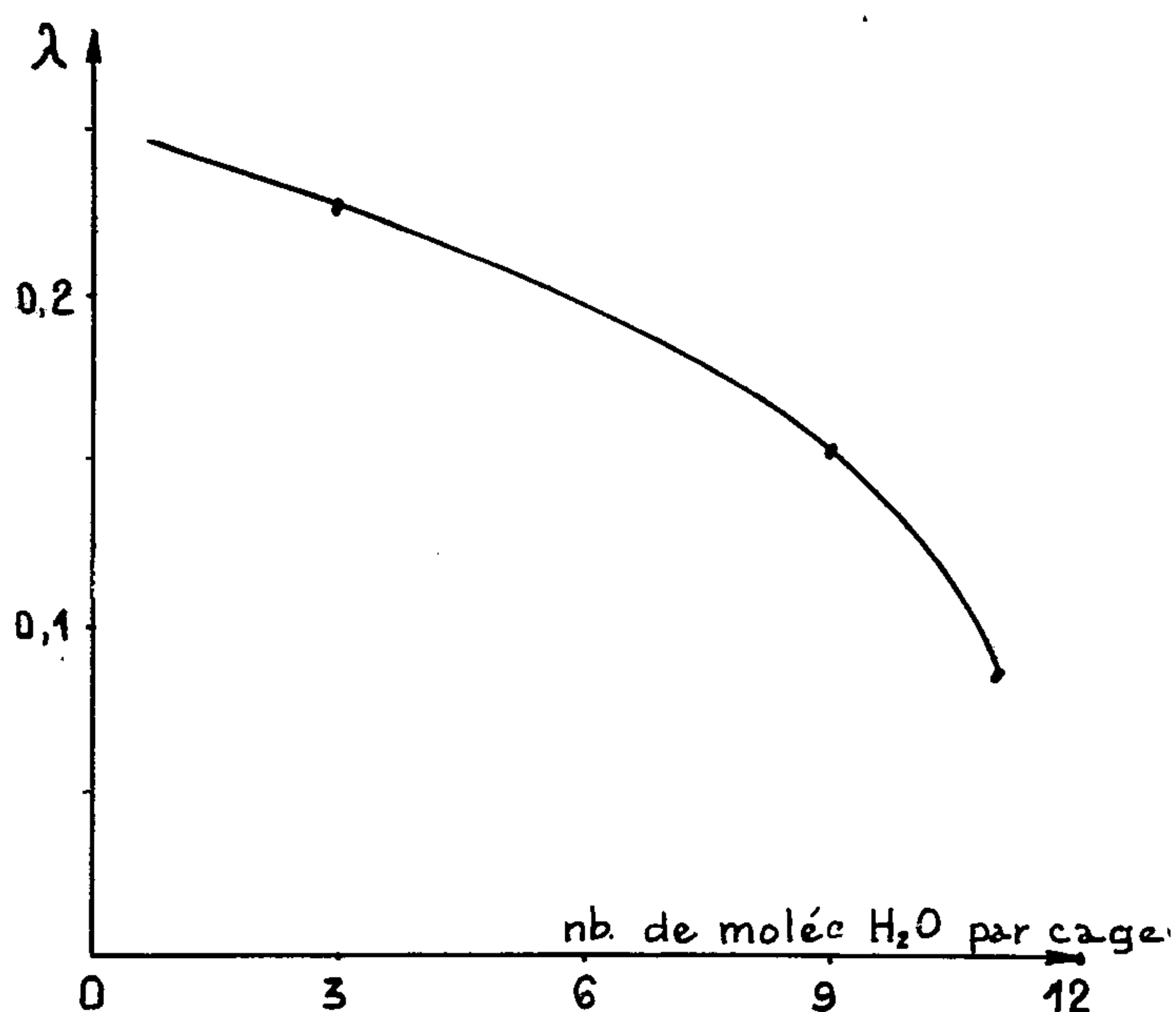



Fig. 2. — Variation de $\lambda$ en fonction de la teneur en eau.

Les molécules d'eau diffusent très rapidement. On a trouvé expérimentalement [5] pour le coefficient de diffusion la valeur $D = 6.10^{-4}\ \text{mm}^2.\text{mn}^{-1}$. En appliquant la relation d'Einstein $D \sim (1/6)(a^2/\tau_c)$ dans laquelle $a$ est la distance entre sites (ici $a \simeq$ Å) on peut admettre un temps de corrélation $\tau_c \simeq 10^{-9}$ s.

La rotation extrêmement rapide des molécules d'eau sur elles-mêmes ne correspond pas à une distribution à symétrie sphérique de la direction proton-proton, à cause de l'influence du squelette cristallin rhomboédrique.

On peut en première approximation représenter la loi de probabilité par un sphéroïde

$$\Pi(\overline{\mathrm{HH}'})\,d\Omega = \frac{1}{4\pi}[1 + \lambda(3\cos^2\psi - 1)]\,d\Omega,$$

où $\psi$ est l'angle de l'axe proton-proton avec l'axe ternaire du cristal.

On se trouve dans le cas où la valeur moyenne de l'hamiltonien perturbateur à temps de corrélation très court n'est pas nulle ([6]). Dans ces conditions, la théorie conduit bien à deux raies de résonance écartées de

$$\Delta H = 3\mu r^{-3}(\overline{3\cos^2\theta - 1})$$

(où $\theta$ est l'angle de la direction $H - H'$ avec le champ $H_0$; $r$ la distance $H - H'$ et $\mu$ le moment magnétique du proton); soit, tous calculs effectués

$$\Delta H = \frac{6}{5}\lambda\mu r^{-3}(3\cos^2\alpha - 1),$$

ce qui justifie le modèle théorique.

Lorsque par chauffage on diminue la teneur en eau, l'augmentation de $k$ peut s'interpréter en admettant que les molécules d'eau laissent en premier lieu les sites centraux inoccupés; les molécules d'eau qui restent tapissent les parois des cages et la dissymétrie de leur rotation s'accroît.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) J. Wyart, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 56, 1933, p. 81.
(2) L. S. Dent et J. V. Smith, *Nature*, 181, n° 4626, 1958, p. 1794.
(3) W. Nowacki, H. Koyama et M. H. Mladeck, *Experientia*, 14, n° 11, 1958, p. 396.
(4) P. Ducros, *Arch. Sc.*, 11, fasc. spéc., 1958, p. 31.
(5) P. Pemsler, *Dissert. Abstracts*, 6, 1958, p. 2005.
(6) Y. Ayant, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 411.

(*Laboratoire de Résonance magnétique, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparation d'un bioxyde de plomb quadratique non stœchiométrique et étude de quelques-unes de ses propriétés.* Note (*) de MM. **Georges Perrault** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les auteurs étudient une nouvelle méthode de préparation du bioxyde de plomb quadratique, signalent la formation d'un oxyde non stœchiométrique et étudient quelques-unes de ses propriétés.

Nous avons étudié une méthode de préparation du bioxyde de plomb quadratique, dérivée des méthodes classiques de dismutation des oxydes mixtes, et plus particulièrement de $Pb_3O_4$, par les acides nitrique (1) et acétique (2).

Avant d'effectuer cette dismutation par ces acides, nous avons soumis l'oxyde à un traitement par le peroxyde d'hydrogène. Les résultats sont comparables dans tous les cas.

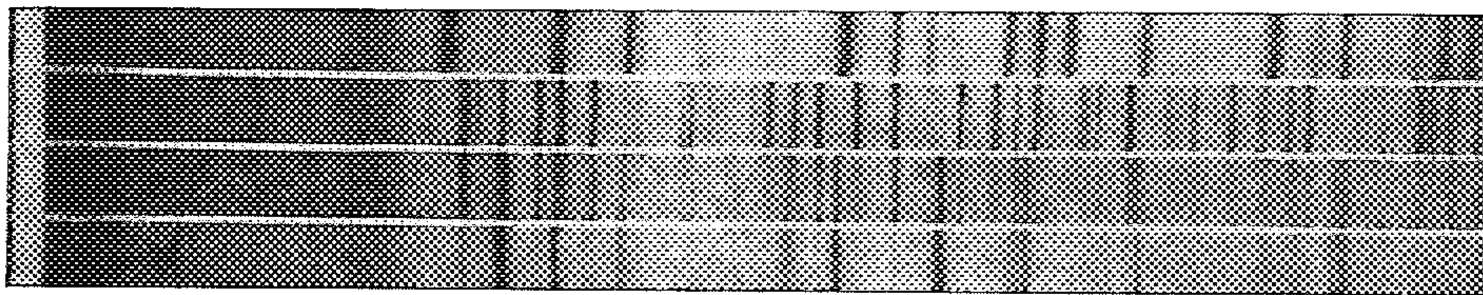


Fig. 1.

Nous obtenons une phase pure. Il s'agit de bioxyde $PbO_2$ quadratique. Les paramètres cristallins obtenus à partir des diagrammes (*fig.* 1 *a*) en rayonnement monochromatique $K\alpha_1$ de cuivre sont

$$a = 4{,}91_8\,\text{Å}, \qquad c = 3{,}36_5\,\text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 0{,}68_4.$$

Il semblerait qu'on peut penser que le paramètre $a$ est bien légèrement différent de celui habituellement donné pour $PbO_2\beta$ (3). A savoir

$$a = 4{,}931\,\text{Å}, \qquad c = 3{,}367\,\text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 0{,}683.$$

En effet, nous avons opéré soit sur les diagrammes monochromatiques, soit au diffractomètre X et les variations observées dans les deux méthodes sont concordantes.

L'étude de la thermolyse de ces produits nous donne par ailleurs une formule $PbO_y$ avec $y$ compris entre 1,935 et 1,951. D'autre part, le dosage chimique de l'oxygène actif par la méthode de A. V. Pamfilov (4) donne $y = 1{,}92_5$.

Pour le bioxyde quadratique normal, nous avons obtenu par contre les valeurs suivantes :

par voie thermique : 1,995 à 2,005;
par voie chimique : 1,918 à 1,924.

L'étude des courbes obtenues par la thermobalance Chevenard nous a permis également (*fig.* 2) de préciser les conditions de dissociation de cette variété $PbO_2\beta$ obtenue. Jusqu'à 300° C aucune perte de poids n'est enre-

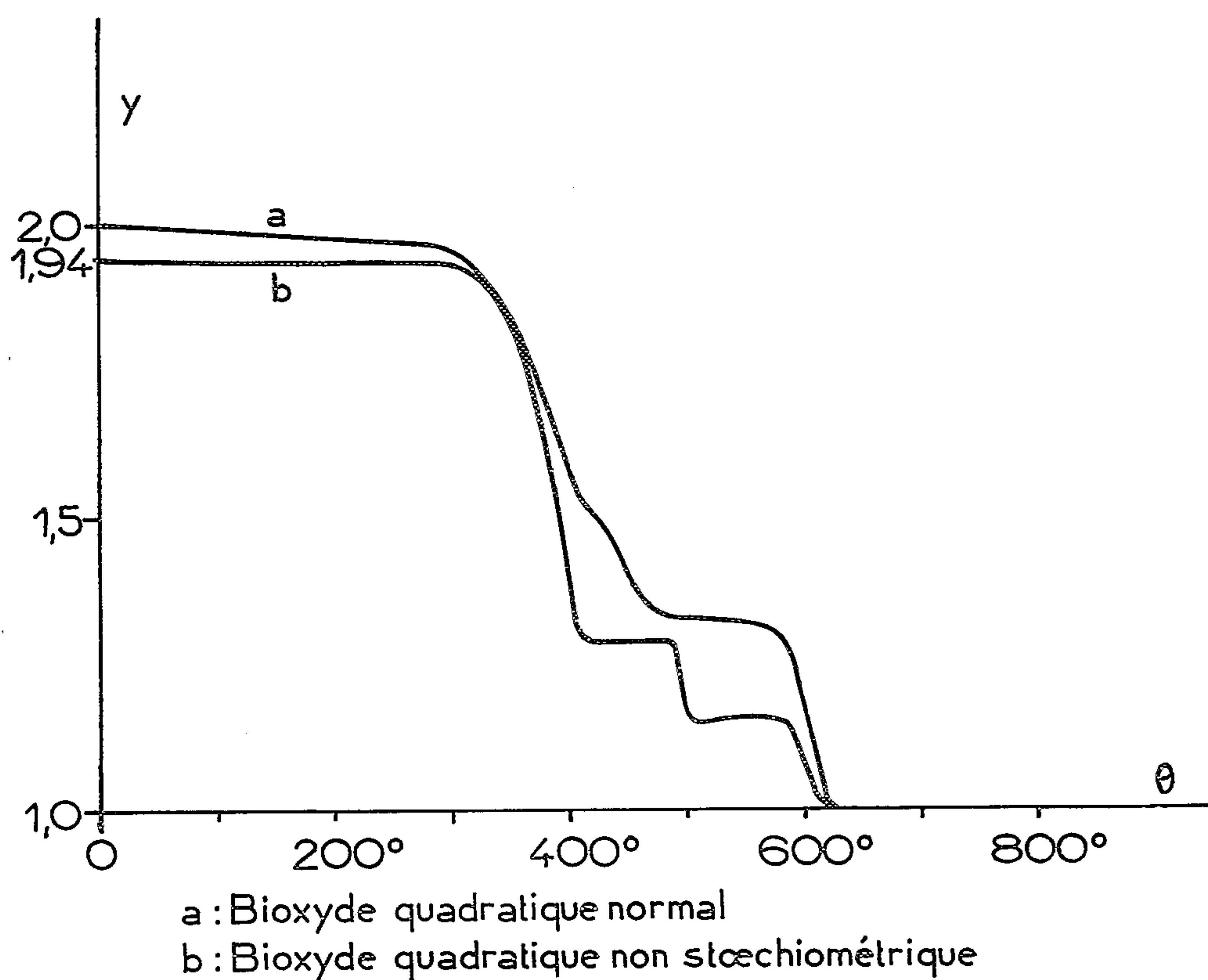



Fig. 2.

gistrée et également aucune absorption de gaz ou d'humidité au refroidissement dans ce domaine de température.

Par la suite la décomposition s'effectue en deux stades intermédiaires. L'un, de composition $PbO_{1,32}$ environ, correspond aux oxydes mixtes. L'autre, dont la composition varie entre 1,12 et 1,19 est stable entre 510 et 580° C. Il est constitué par un mélange de $Pb_3O_4$ et d'oxyde PbO quadratique (*fig.* 1 *c*).

Nous avons, de plus, réalisé des décompositions isothermes à des températures comprises entre 540 et 575° C. Dans ce cas, le produit obtenu est l'oxyde $PbO\beta$ (*fig.* 1 *d*). D'autre part, après décomposition par chauffe

lente jusqu'à 500° C, nous avons procédé à des études isothermes à des températures voisines de 510° C. Le produit final obtenu est alors $Pb_3O_4$ (*fig.* 1 *b*).

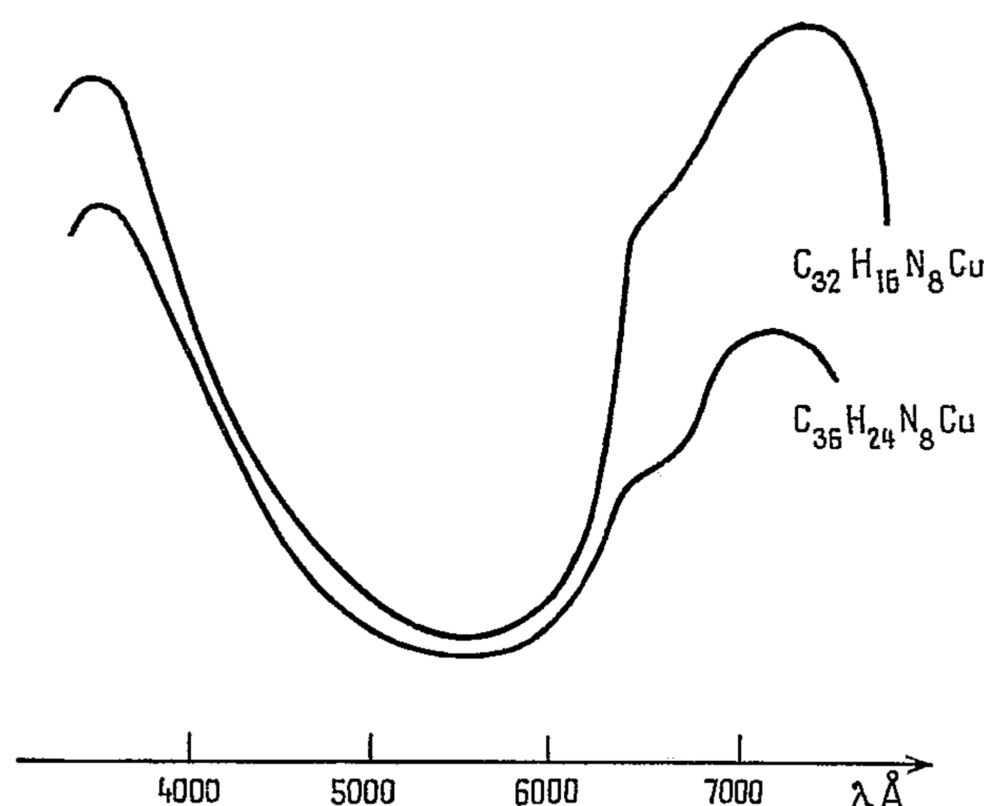
(*) Séance du 4 janvier 1960.
(1) REINDERS et HAMBURGER, *Z. Anorg. Chem.*, 89, 1914, p. 71.
(2) JACQUELAIN, *C. R. Trav. Chim.*, 7, 1851, p. 1.
(3) HANAWALT et all., *Anal. Chem.*, 10, 1938, p. 457 et 512.
(4) A. V. PAMFILOV, *Z. Anal. Chem.*, 78, 1929, p. 40.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur quelques dérivés substitués de la phtalocyanine de cuivre.* Note (*) de Mme **Denise Colaïtis**, présentée par M. Paul Pascal.

Les phtalocyanines de cuivre tétraméthylée, tétrachlorométhylée, tétrahydroxyméthylée et octométhylée ont été préparées. Leurs propriétés sont voisines de celles des dérivés non substitués de ce type.

L'introduction de substituants méthylés et éthylés sur les noyaux pyrroliques des porphyrazines ([1]), de même que le passage au tétracyclohexénoporphyrazine ([2]), produit une augmentation de la stabilité des dérivés (insolubilité, résistance aux acides, effet bathochrome). Avec les phtalocyanines (tétrabenzoporphyrazines), qui correspondent à un élargissement du système conjugué, la stabilité est accrue de façon exceptionnelle.

Dans le but d'étudier l'influence des substitutions sur les noyaux benzé-




niques des phtalocyanines, nous avons prépare tout d'abord les phtalocyanines de cuivre tétraméthylée, tétrachlorométhylée et tétrahydroxyméthylée, les deux premières par action des dinitriles correspondants sur du cuivre, la troisième par hydrolyse de la seconde.

La métatoluidine, après diverses transformations ([3]), conduit à l'obtention du toluène dinitrile-3.4 [$\lambda_{max} = 2\,400$ Å, coefficient d'extinction, $\varepsilon = 23\,200$ ([4])]. 3 g sont chauffés 30 mn à 200° C avec du cuivre en tournures. Il se forme un pigment bleu vert sombre. La tournure en excès est enlevée à la pince, le dinitrile qui n'a pas réagi et ses produits de décomposition sont entraînés à chaud par de l'acétone. Le colorant est purifié par extraction continue au chloronaphtalène bouillant.

$C_{36}H_{24}N_8Cu$ : rapport atomique C/N, 4,50; obt., 4,49.

Le chlorotoluène dinitrile-3.4 est préparé par passage d'un courant de chlore à 180° C pendant environ 1 h, puis à 100° C pendant 2 h, sur le toluène dinitrile-3.4 dont il est séparé par extractions successives à l'éther. P 28-30° C, $\lambda_{max} = 2\,400$ Å, $\varepsilon = 15\,000$ [4].

$C_9H_5N_2Cl$ : % th., C 61,20; H 2,85; N 15,80; Cl 20,08; %; obt., C 60,52; H 2,79; N 15,57; Cl 21,84.

Après quelques temps, il se transforme en un isomère de P 70° C (même poids moléculaire déterminé par cryoscopie dans le camphre, fixation de chlore également sur la chaîne latérale, spectre d'absorption dans l'ultraviolet identique). 3 g chauffés très lentement avec du cuivre pendant 1 h au-dessous de 150° C (température limitée par la décomposition du dinitrile) conduisent à la formation d'un pigment vert, lavé à l'acétone chaude et extrait au chloronaphtalène. Rdt faible 30 %.

$C_{36}H_{20}N_8Cl_4Cu$ : rapport atomique N/Cl, 2,00; obt., 2,06.

Traité par l'acide sulfurique concentré, ce pigment donne par dilution, neutralisation par l'ammoniaque, le dérivé hydroxylé correspondant.

$C_{36}H_{20}N_8(OH)_4Cu$ : rapport atomique C/N, 4,5; obt., 4,4, absence de chlore.

Nous avons également préparé la phtalocyanine de cuivre octométhylée par action de l'anhydride phtalique diméthylé correspondant sur du cuivre en présence d'urée.

L'anhydride de l'*o*-xylène dioïque 4.5 est obtenu par déshydrogénation de l'anhydride diméthyl-4.5 tétrahydrophtalique, réalisée par chloration poussée suivie d'élimination de HCl.

Le passage de chlore sur l'anhydride initial s'effectue tout d'abord à 100° C pendant environ 2 h, puis l'élévation progressive de la température produit vers 140° C et vers 190° C un dégagement gazeux. En même temps se sublime une substance blanche en paillettes qui est recueillie, lavée à l'éther et l'acétone. F 198° C.

$C_{10}H_8O_3$ : % th., C 68,16; H 4,54; % obt., C 67,92; H 4,51, absence de chlore.

L'absence de double liaison est mise en évidence par l'action non oxydante de l'acide nitrique qui conduit simplement au diacide correspondant.

$C_{10}H_{10}O_4$ : % th., C 61,85; H 5,16; % obt., C 61,87; H 5,16.

3 g sont chauffés rapidement à 180° C en présence d'urée et de cuivre en récipient couvert. La formation du pigment est lente (3 h). Le colorant doit être débarrassé de complexes urée-cuivre par action d'une lessive de soude. Après lavages à l'eau, à l'acétone, il est extrait au chloronaphtalène bouillant.

$C_{32}H_{16}N_8Cu$ : rapport atomique C/N, 5,0; obt., 5,1.

Ces phtalocyanines substituées sont insolubles dans les solvants organiques usuels et dans l'eau; elles ont une bonne résistance aux acides et aux bases. Elles n'ont pas pu être obtenues sous forme cristallisée. Elles

se présentent sous forme de solides bleu vert sombre, d'aspect assez terne, sans les reflets pourpres intenses de la phtalocyanine de cuivre, de sorte que le pigment paraît beaucoup plus vert que cette dernière. Il n'a pu être tracé de spectre d'absorption par réflexion; l'allure générale de l'absorption par transmission de la poudre écrasée sur une lame de quartz présente, par rapport à $C_{32}H_{16}N_8Cu$, la particularité d'une diminution nette de la bande d'absorption maximale.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) H. FISHER et F. ENDERMANN, *Liebigs Ann.*, 531, 1937, p. 245.

(2) R. P. LINSTEAD et G. E. FICKEN, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4846.

(3) W. FINDEKLEE, *Ber. Chem. Ges.*, 38, 1905, p. 3543.

(4) D. COLAÏTIS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1723.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rôle de la diffusion des ions dans la cinétique de décomposition thermique des perchlorates alcalins.* Note (*) de MM. **Jean Cabané** et **Jacques Bénard**, présentée par M. Georges Chaudron.

D'après les nombreux auteurs [(1) à (7)], qui ont étudié les perchlorates alcalins, la décomposition de l'ion $ClO_4^-$ intervient un peu avant la fusion. Crespi et Caamano (2) ont signalé que l'addition de chlorure accroît la vitesse de décomposition; ce qui explique que celle-ci s'élève rapidement

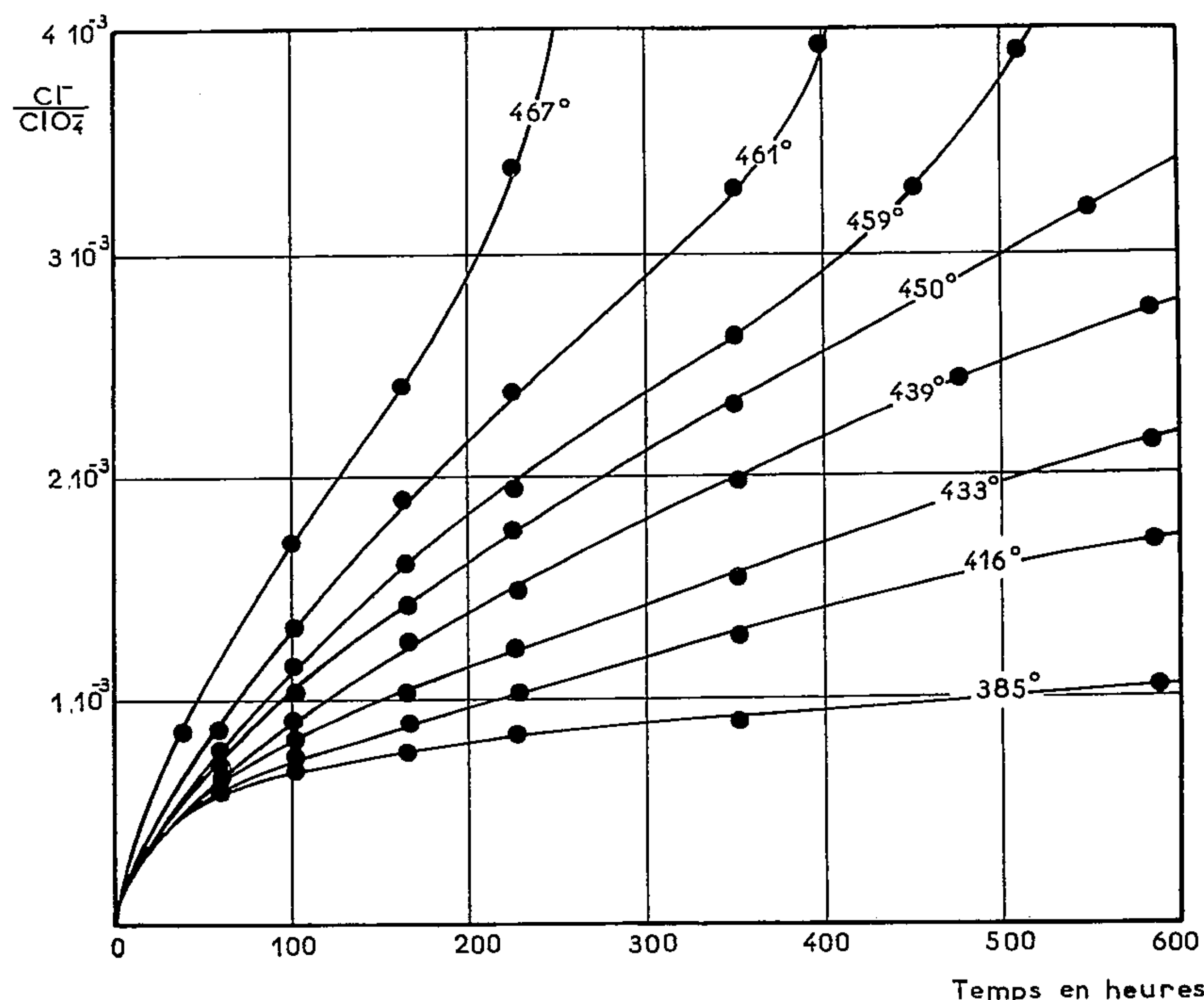



Fig. 1. — Isothermes de décomposition de $ClO_4^-$ dans le perchlorate de césium.

au voisinage de la température de fusion sous l'action des chlorures formés dans la réaction. Afin d'observer le début de la réaction en phase solide, nous nous sommes placés à des températures assez éloignées des températures de fusion pour que la vitesse de décomposition soit suffisamment lente. Ces conditions ont été réalisées pour le perchlorate de sodium entre 330 et 420° C, pour le perchlorate de potassium entre 375 et 480° C et pour le perchlorate de césium entre 385 et 470° C.

Les essais ont été effectués sur des agrégats polycristallins identiques à ceux qui nous ont permis de déterminer les coefficients d'autodiffusion des ions dans ces sels (8). La concentration en ion $Cl^-$ a été mesurée par dosage potentiométrique. La figure 1 représente les variations isothermes du rapport ionique $Cl^-/ClO_4^-$ en fonction du temps pour le perchlorate de

césium. La décomposition peut être observée même à des températures très inférieures à la température de fusion. Par exemple à 416° C, il faut chauffer pendant 200 h pour atteindre une concentration en ion chlorure égale à $1.10^{-3}$. Aux températures supérieures à 450° C la vitesse de décomposition s'accroît brusquement lorsque la concentration en ion $Cl^-$ dépasse $3.10^{-3}$. Cet accroissement correspond à l'anomalie observée pour les coefficients d'autodiffusion dont les valeurs sont, comme nous l'avons établi [8], anormalement élevées au-delà de 450° C. Les isothermes correspondant aux deux autres composés étudiés ont la même allure. Dans le

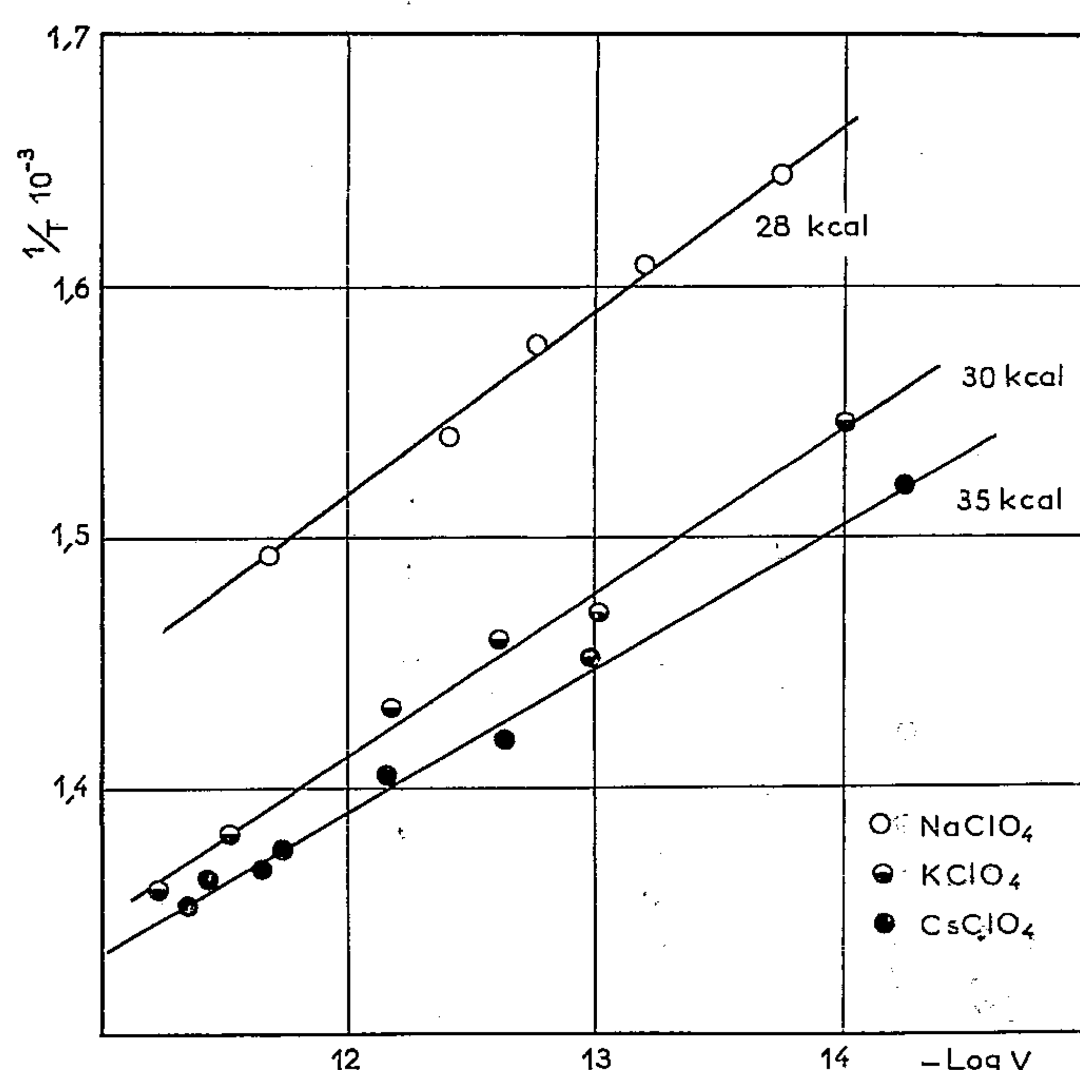



Fig. 2. — Vitesses de décomposition en fonction de la température pour les perchlorates de sodium, de potassium et de césium.

but d'étudier l'influence de la température, d'après ces isothermes, nous avons comparé les vitesses de décomposition se rapportant à une concentration donnée en ion $Cl^-$ ($1.10^{-3}$) pour chacun des trois sels. Les énergies d'activation de décomposition sont calculées en portant (*fig.* 2) les variations du logarithme des vitesses en fonction de l'inverse de la température absolue. On trouve, pour les perchlorates de sodium, de potassium et de césium respectivement 28, 30 et 35 kcal/mole. Rappelons que les énergies d'activation d'autodiffusion de l'ion $ClO_4^-$ dans les trois sels correspondants déterminées antérieurement [8] sont 27, 32 et 33 kcal/mole.

L'ensemble de ces résultats permet de tirer les conclusions suivantes :

1° La stabilité de l'ion $ClO_4^-$ est d'autant plus grande que l'ion positif est plus volumineux, en accord avec les observations antérieures de Biltz [9] sur la stabilité des ions polyatomiques. Cette propriété est conforme aux résultats de l'analyse des données cristallographiques; en effet, d'après les

valeurs des mailles élémentaires et des rayons ioniques des ions positifs, on est conduit à attribuer à l'ion $ClO_4^-$ un rayon plus grand dans le perchlorate de sodium que dans le perchlorate de césium. Ceci implique que les distances chlore-oxygène sont plus grandes dans le sel de sodium et, par conséquent, que les liaisons chlore-oxygène y sont plus faibles.

2° Les énergies d'activation de décomposition thermique des différents perchlorates sont égales, aux erreurs expérimentales près, aux énergies d'activation de diffusion de l'ion $ClO_4^-$ dans les sels correspondants. Ceci amène à penser que les processus de diffusion et de décomposition sont intimement liés au moins au début de la réaction.

L'existence d'une relation entre la décomposition de l'ion $ClO_4^-$ et sa diffusion dans le réseau cristallin permet de supposer que la réaction se produit de préférence au voisinage des surfaces intercristallines, riches en défauts. Les ions $ClO_4^-$ situés dans ces régions se décomposent en effet rapidement, mais la réaction se ralentit par le fait qu'elle devient ensuite subordonnée à la diffusion des ions $ClO_4^-$ provenant de l'intérieur du cristal vers ces régions. Tant que la température reste inférieure à 450° — pour le perchlorate de césium — c'est cette dernière qui demeure le facteur régulateur. L'accélération de la réaction observée aux températures supérieures doit être attribuée à la diffusion antagoniste des ions $Cl^-$ accumulés à l'origine aux joints intercristallins. Ces ions contribuent en effet, en se répandant à l'intérieur du cristal, à multiplier les centres d'amorçage de la réaction.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) C. E. OTTO et H. S. FRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 1134.
(2) M. CRESPI et J. L. G. CAAMANO, *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 34, 1936, p. 320 et 901.
(3) K. A. HOFFMAN et P. H. MARIN, *S. B. Preuss Akad. Wiss.*, 27, 1932, p. 3.
(4) A. GLASNER et A. E. SIMCHEN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1950, p. 2333.
(5) A. GLASNER et L. WEIDENFELD, *J. Amer. Soc. Chem.*, 74, 1952, p. 2464.
(6) L. L. BIRCUMSHAW et T. R. PHILLIPS, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 703.
(7) A. E. HARVEY, M. T. EDMISON et E. D. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3270.
(8) J. CABANÉ et J. BÉNARD, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 128.
(9) W. BILTZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 166, 1927, p. 275.

(*E. N. S. C. P., Laboratoire de Chimie minérale,*
*11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

RADIOCHIMIE. — *Réactions d'addition initiées sous rayonnement. Addition du tétrabromure de carbone sur le styrène.* Note (*) de MM. **Guy Rabilloud** et **Philippe Traynard**, transmise par M. Louis Néel.

L'irradiation d'une solution très diluée de styrène dans un mélange de tétrahalométhanes permet d'additionner sur la double liaison oléfinique les radicaux libres créés dans le solvant. Le mécanisme est celui d'une réaction en chaîne classique dont nous avons étudié certaines caractéristiques.

Pour toutes les irradiations, nous avons utilisé un appareil à rayons X travaillant sous 160 kV, 12 mA. La dosimétrie au sulfate ferreux donnait 1100 r/mn dans un volume de 50 cm³. Des expériences comparatives ont été faites aux rayons $\gamma$ du $^{60}Co$ ($2.10^4$ r/mn) avec des résultats identiques.

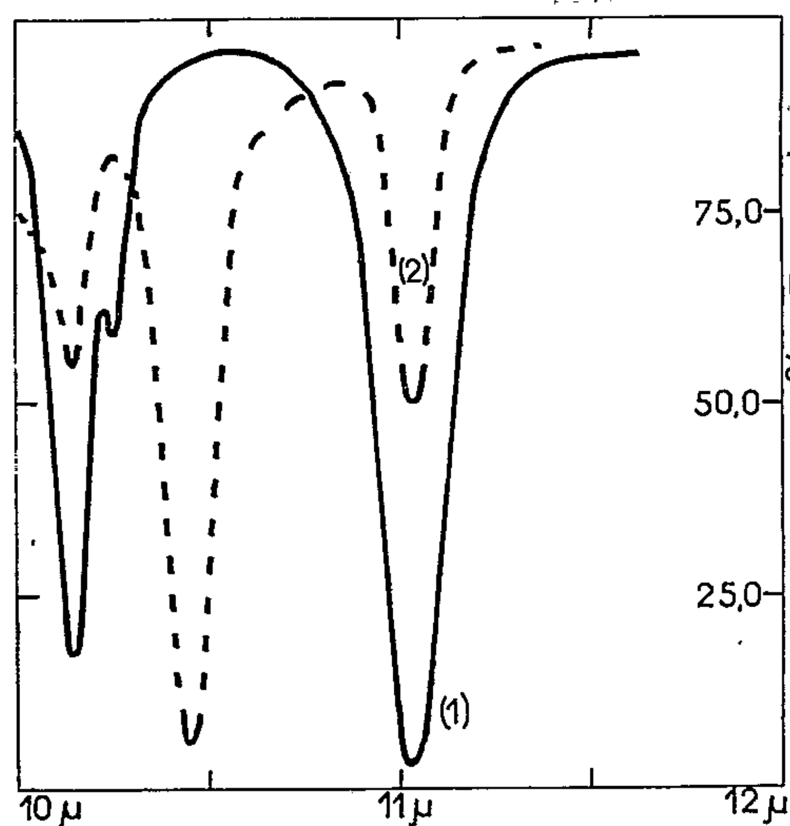


Fig. 1
(1) – Styrène avant irradiation
(2) – aprés 75 mn d'irradiation à 70°C

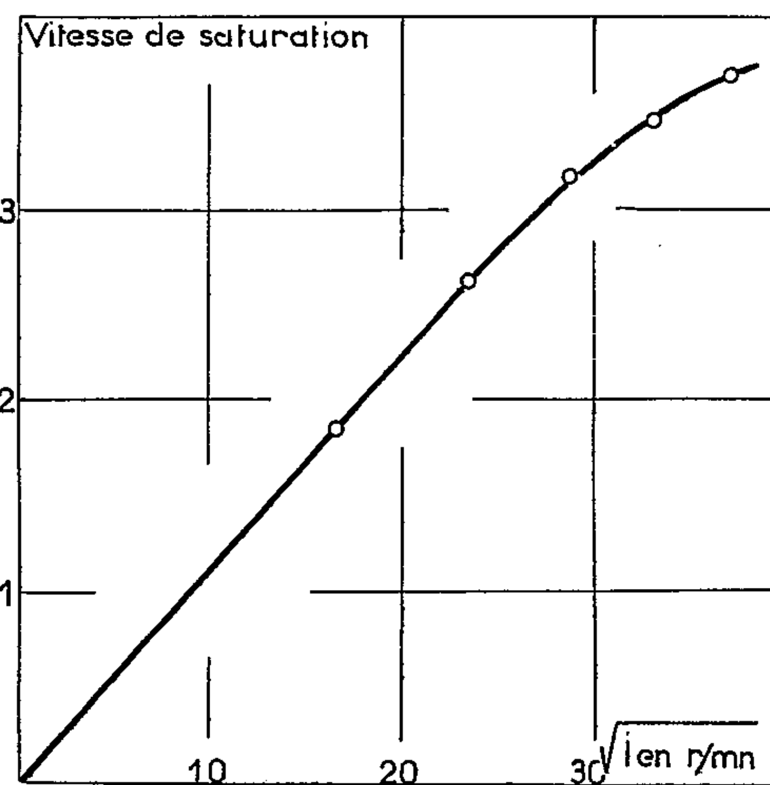


Fig. 2
Influence de la dose sur la vitesse initiale

Comme méthode de dosage rapide, nous avons suivi la saturation de la double liaison par spectrographie infrarouge.

On voit (*fig.* 1) la diminution d'intensité des bandes de vibration du styrène dans la région 10-12 µ et l'apparition concomitante à 10,45 µ d'une bande d'absorption due au tétrabromopropylbenzène. Après un étalonnage *a posteriori*, cette bande permet un dosage précis du produit formé. Les résultats ont été vérifiés par microhydrogénation et par calcul de l'indice de brome suivant les normes A. S. T. M. (dosage conductimétrique).

Les solutions à 2 % de styrène dans un solvant constitué par 0,5 mole de $CBr_4$ et 0,8 mole de $CCl_4$ étaient irradiées dans un flacon cylindrique

maintenu à température constante à $\pm$ 1° C. La faible concentration en oléfine permettait d'éviter les phénomènes de polymérisation et de limiter la radiolyse de l'hydrocarbure.

*Influence de l'intensité de rayonnement sur la vitesse* (*fig.* 2). — A 70° C, la vitesse de réaction reste une fonction linéaire de $I^{1/2}$ pour une intensité de rayonnement inférieure à 700 r/mn. Au-delà elle tend à devenir constante.

La première partie de la courbe est caractéristique des réactions en chaînes

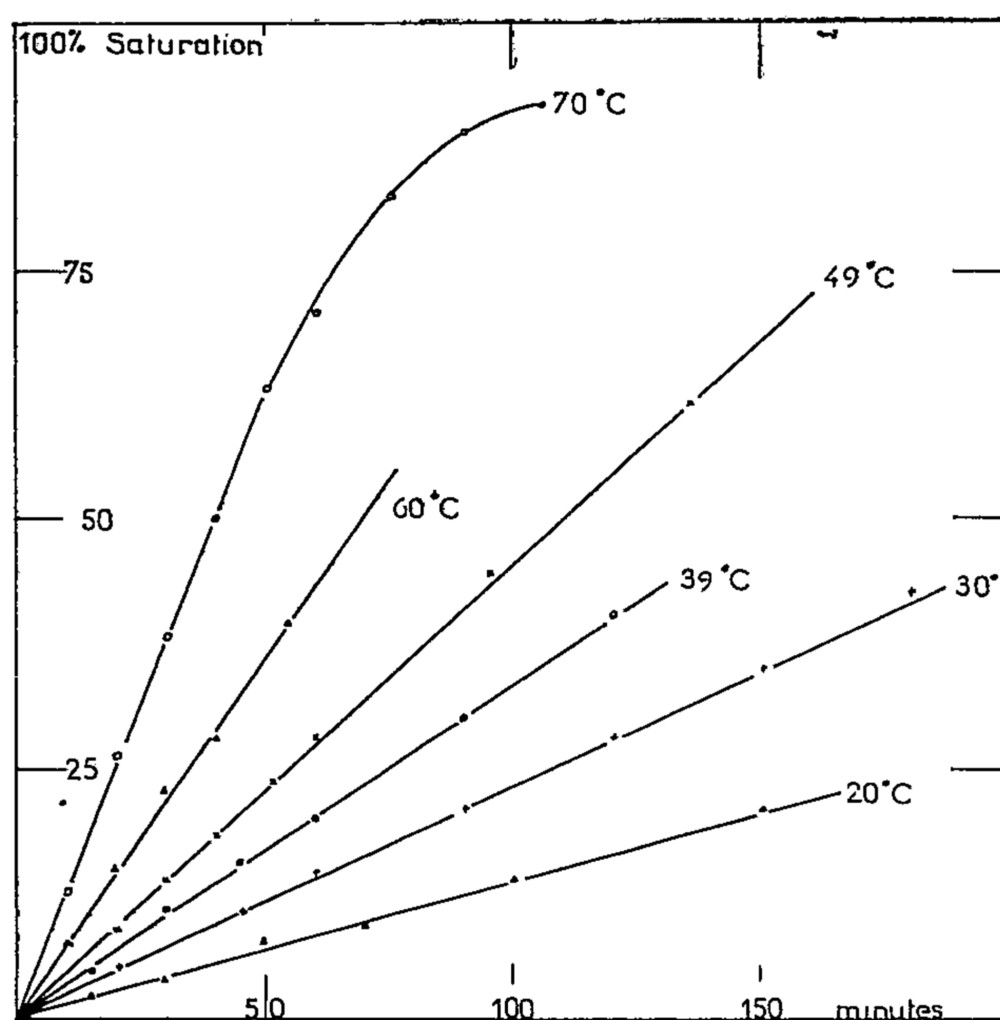



Fig. 3
Influence de la température

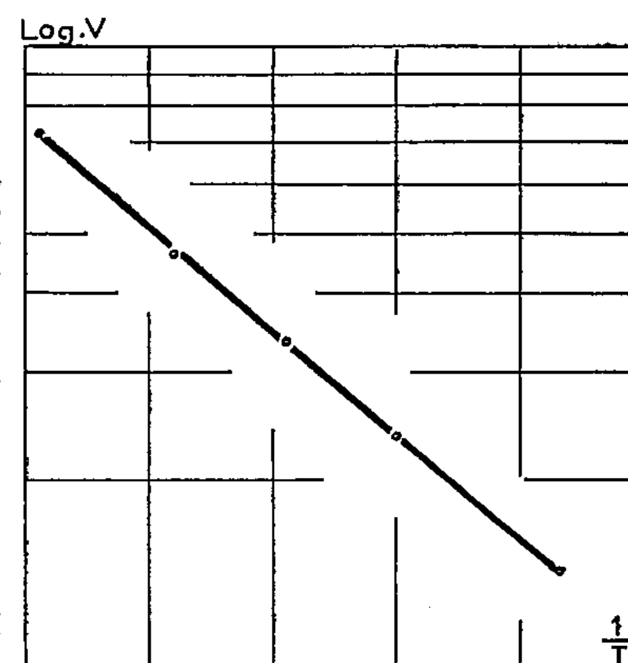



Fig. 4
Calcul de l'énergie d'activation

longues, terminées par recombinaison biradicalaire. La partie horizontale implique, pour une longueur de chaîne déterminée, une concentration stationnaire en radicaux initiateurs de chaînes. C'est-à-dire que les radicaux supplémentaires créés lorsque l'intensité de rayonnement augmente sont en concentration telle que leur recombinaison compense leur création.

*Influence de la température sur la vitesse* (*fig.* 3). — Après un barbotage d'argon ou d'azote purifié dans le milieu réactionnel, les essais à blanc ont montré que l'initiation thermique était indiscernable même à une température de 60° C. Si l'on ne déplace pas complètement l'oxygène dissous dans le mélange, il y a formation de peroxydes ($10^{-8}$ mole) qui peuvent initier des chaînes, mais la vitesse de la réaction styrène + $CBr_4$ restera toujours très faible.

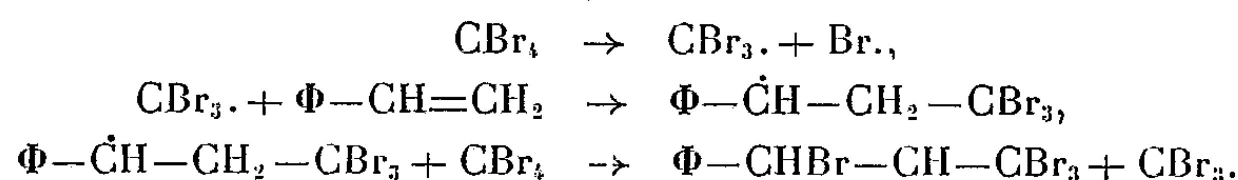
Pour que les différentes expériences soient parfaitement reproductibles, dans les limites de précision du dosage, il faut déplacer l'oxygène par un barbotage d'azote au moins 30 mn avant le commencement de la mani-

pulation et maintenir un débit de 100 cm³/mn pendant l'irradiation pour entraîner les traces de produits secondaires pouvant modifier les conditions initiales.

Les courbes de la figure 3 montrent que le taux de conversion est proportionnel au temps, quelle que soit la température jusqu'à 60 % environ de saturation de la double liaison. Au-delà, il y a radiolyse partielle du produit formé et la pente diminue.

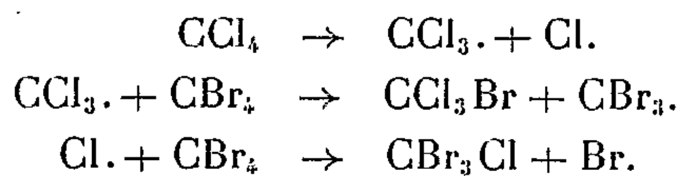
En admettant que l'étape d'initiation soit indépendante de la température, on peut calculer l'énergie d'activation de la réaction de propagation. La pente de la courbe $\log V = f(1/T)$ donne pour cette énergie une valeur de 7 500 cal (*fig.* 4).

*Discussion.* — Nos résultats confirment le schéma réactionnel généralement admis :



$$CBr_4 \rightarrow CBr_3. + Br.,$$
$$CBr_3. + \Phi{-}CH{=}CH_2 \rightarrow \Phi{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}CBr_3,$$
$$\Phi{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}CBr_3 + CBr_4 \rightarrow \Phi{-}CHBr{-}CH{-}CBr_3 + CBr_3.$$

La faible quantité de produits d'addition chlorés montre que les radicaux provenant de la radiolyse de $CCl_4$ ne s'additionnent pas tous mais, réagissent sur $CBr_4$. Le schéma pourrait être le suivant :



$$CCl_4 \rightarrow CCl_3. + Cl.$$
$$CCl_3. + CBr_4 \rightarrow CCl_3Br + CBr_3.$$
$$Cl. + CBr_4 \rightarrow CBr_3Cl + Br.$$

On a pu déterminer la présence de $CCl_3Br$ par spectrographie infrarouge et le chlore a été retrouvé entraîné par le courant d'azote.

Pour confirmer la structure du tétrabromo-1.1.1.3 propylbenzène isolé après irradiation, on a effectué sa conversion en acide cinnamique par hydrolyse acide. (Point de fusion de l'acide cinnamique obtenu : 132°.)

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(*Laboratoire de l'Institut Français des Pétroles ; Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Torsion plastique des poils de fer de* 300 *à* 20° K. Note (*) de MM. **René Conte**, **Bernard Dreyfus** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

Les tractions et flexions effectuées jusqu'à présent sur les poils (whiskers des auteurs anglo-saxons) de divers matériaux (1), (2), (3), (4), (5), avaient déjà mis en évidence leur limite élastique élevée (jusqu'à 100 fois les valeurs usuelles). Ce résultat est généralement attribué au petit nombre de dislocations. Nous avons entrepris une étude par *torsion* pour préciser, dans un large intervalle de températures, leurs propriétés mécaniques.

Les poils de fer ont été préparés par la méthode usuelle de réduction

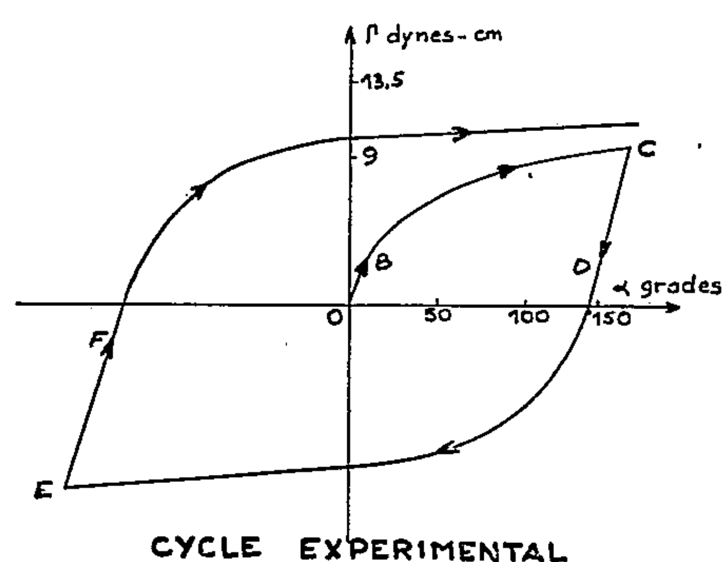



Fig. 1.

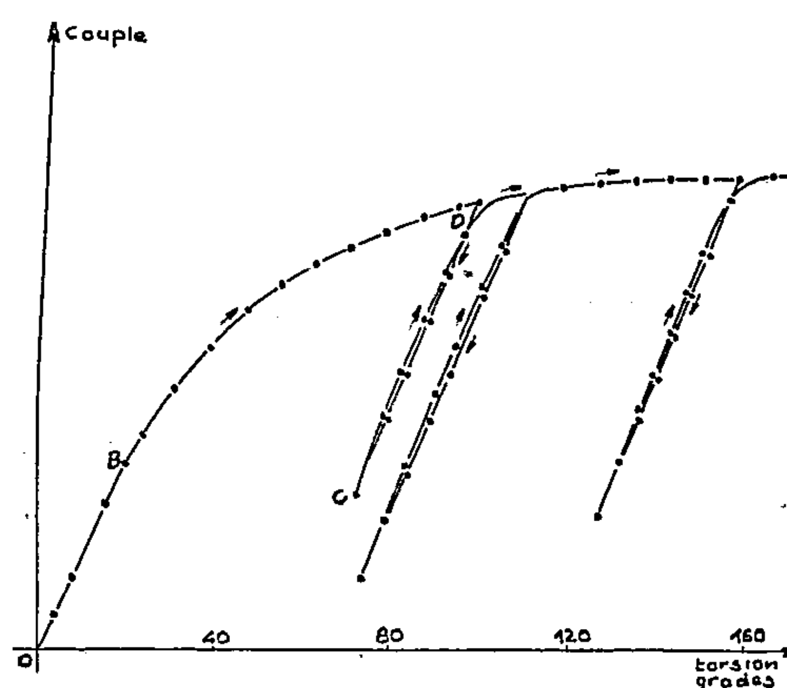



Fig. 2.

de chlorure ferreux (6), (7). Leur axe de croissance est en général [100], leur rayon moyen R est de l'ordre de 20 $\mu$. Collés à l'extrémité supérieure, solidaire d'un miroir, d'un fil de tungstène ils étaient tordus d'un angle $\theta$, lu sur un tambour gradué, avec un couple $\Gamma$ proportionnel à l'angle dont tourne le miroir fixé à l'extrémité supérieure du fil de tungstène.

Nous avons tout d'abord recherché les lois liant $\Gamma$ à $\theta$ dans une expérience de longue durée. La figure 1 montre une branche de première torsion et un élément de « cycle » symétrique : les expériences, répétées sur un même poil, ont toujours été faites en partant d'un état de référence obtenu après des cycles d'amplitudes décroissantes.

Les figures 1 à 4 mettent en évidence une partie élastique et un effet de saturation. La partie élastique se reconnaît à une pente constante à température donnée (*fig.* 2), pente peu variable avec la température (*fig.* 4). L'irrégularité de la section empêche d'en déduire avec précision le module de rigidité $\mu$. De la valeur $\Gamma_\infty$, couple à la saturation, on peut déduire $\sigma_c$, tension critique (tension minimum nécessaire au mouvement des dislocations), puis, C étant la constante de torsion du poil, écrire la quan-

tité $\sigma_c/\mu = 3R\Gamma_\alpha/4C$. Pour sept échantillons ($15 < R < 25$ $\mu$), cette quantité ne varie que de $0,8.10^{-3}$ à $1,3.10^{-3}$. Pour un poil sans dislocations on s'attend, en traction, à quelque $10^{-2}$ pour la quantité correspondante, pour un matériau usuel à quelque $10^{-4}$. $\sigma_c$ varie beaucoup avec la température (*fig.* 4), mais peu avec l'écrouissage : la figure 3 en donne un exemple.

La méthode d'enregistrement nous a permis d'étudier la déformation transitoire à partir des points de la courbe d'équilibre que nous avons déjà

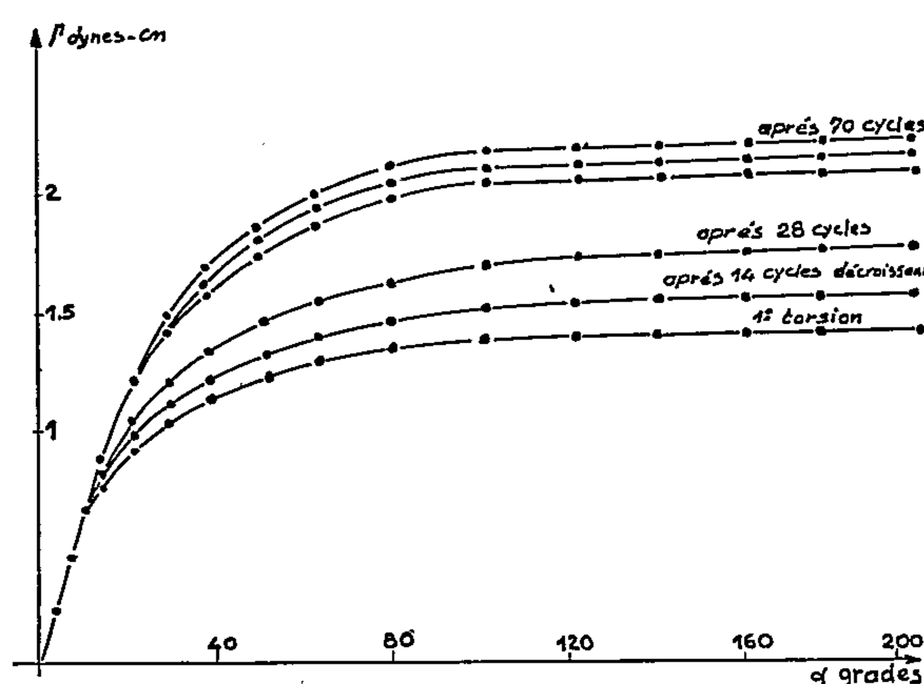



Fig. 3.

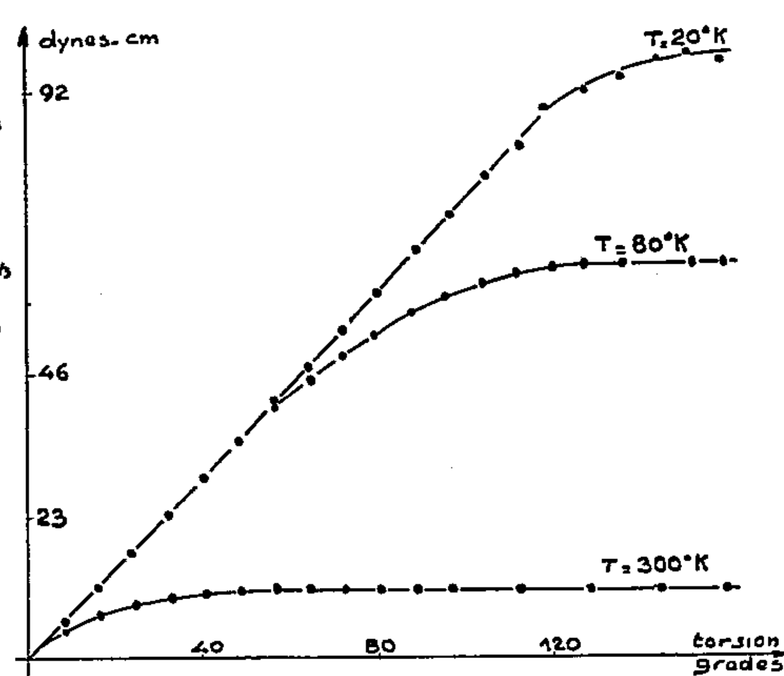



Fig. 4.

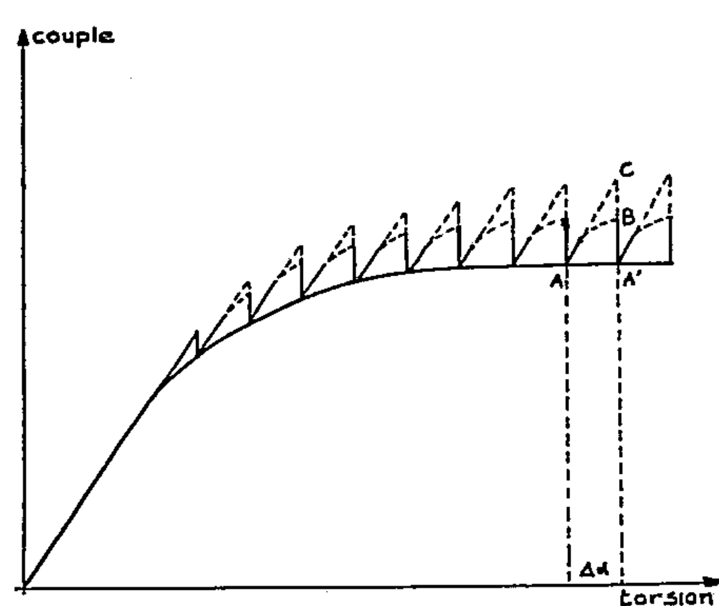



Fig. 5.

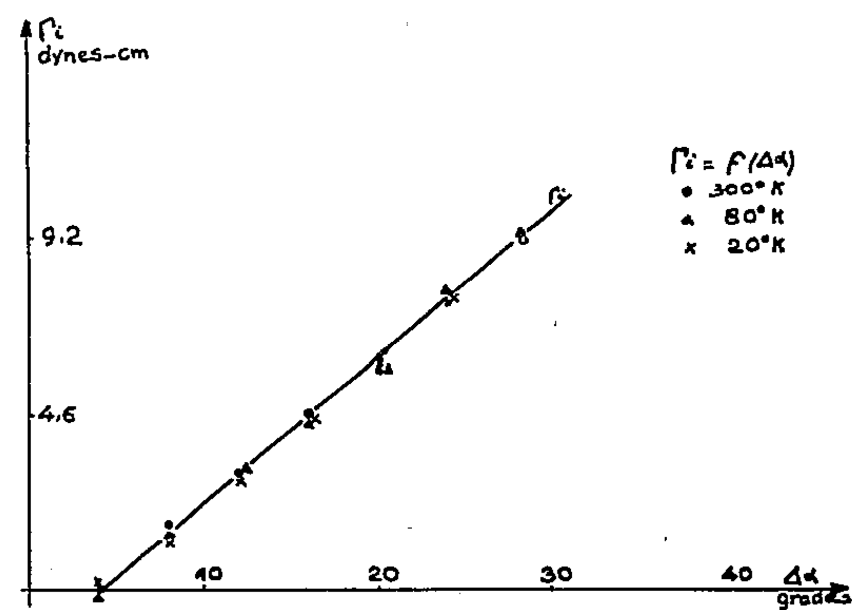



Fig. 6.

donnée. A partir d'un point tel que A (*fig.* 5) atteint depuis quelques minutes, on déforme d'un angle $\Delta\alpha$; on atteint un point B, puis on tend en quelques dizaines de secondes vers A'. Tout se passe comme si, en A, s'amorçait une *déformation élastique* AC, masquée par une relaxation instantanée $\Gamma_i$ = CB, suivie de la relaxation transitoire de B vers A'.

L'intérêt de ces considérations est de mettre en évidence les lois simples de ce « fluage ». On a reporté sur la figure 6, $\Gamma_i$ en fonction de $\Delta\alpha$ : la loi *linéaire est la même quelle que soit la position de* A sur la branche saturée; elle est également la même *quelle que soit la température entre* 20 *et* 300° K, et ceci pour trois poils étudiés. La pente de la droite est inférieure à C de 20 à 40 %.

On remarque que la relaxation transitoire ([8]) obéit à 77° K à une loi A + B Log $t$, et qu'à l'ambiante $d\Gamma_i/d\Delta\alpha$ ne dépend que de $\Delta\alpha$. A 20° K, la courbe $\Gamma(\alpha)$ présente des irrégularités.

Les phénomènes de relaxation décrits ne semblent pas avoir été observés dans le fer massif, ni signalés à d'aussi basses températures. De plus amples détails sur ces mesures et leurs interprétations dans le cadre de la théorie des dislocations paraîtront ultérieurement; mais d'ores et déjà nous pensons avoir montré l'intérêt propre des mesures de torsion, à la fois dans la détermination des propriétés *statiques*, différentes de celles mesurées en tension, que dans l'étude des propriétés *dynamiques*.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

([1]) S. S. Brenner, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 1484.
([2]) C. Herring et J. K. Galt, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 1060.
([3]) Sears, Gatti et Fullman, *Act. Metal*, 2, 1954, p. 727.
([4]) W. W. Pipper et W. L. Roth, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 503.
([5]) S. S. Brenner, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 1023.
([6]) S. S. Brenner, *Act. Metal*, 4, 1956, p. 62.
([7]) W. W. Webb, E. F. Riebling, *J. Chim. Phys.*, 28, 1958, p. 1242.
([8]) J. Friedel, *Les Dislocations*, Gauthier-Villars, Paris, 1956.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observations sur les mécanismes d'attaque des alliages aluminium-fer-nickel dans la vapeur d'eau au-dessus de la température critique.* Note (*) de MM. **Pierre Lelong**, **Jacques Moisan** et **Jean Herenguel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Il avait été observé qu'à partir de 430° C les alliages aluminium-fer-nickel subissaient une attaque violente par foyers qui s'étendaient jusqu'à destruction totale des échantillons. Des examens micrographiques sur texture de solidification, ont pu montrer autour de ces foyers d'attaque, une pénétration sélective entre la solution solide et l'eutectique.

La bonne tenue à la corrosion par l'eau à haute température des alliages d'aluminium contenant du fer et du nickel est liée à l'existence de phases séparées, d'autant plus efficaces qu'elles sont dispersées. Les zones de dispersion subissent une attaque sélective mais limitée, alors que la solution

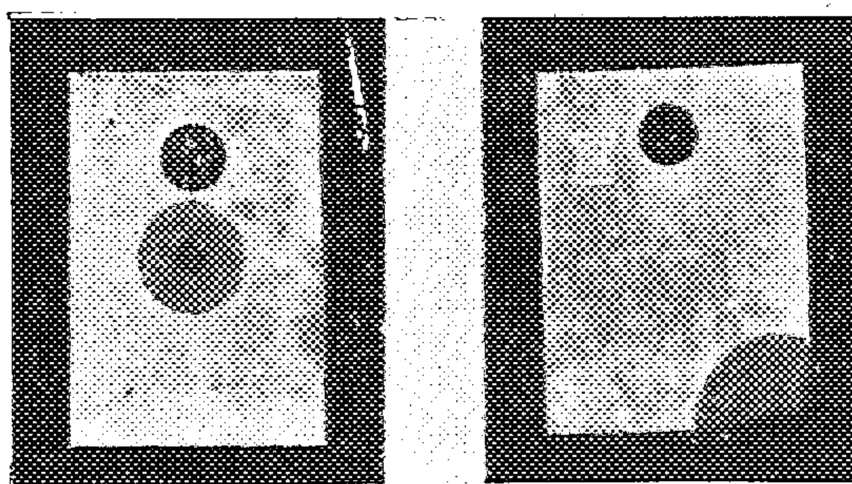


Fig. 1. — Alliage A 9 + Fe 1 % + Ni 1 %.
(*a*) Structure préfilée puis laminée.
(*b*) Structure de fonderie.
Corrosion par la vapeur d'eau à 440° C pendant 3 h.
(G × 1,5).

solide environnante paraît protégée. En texture de solidification, l'attaque préférentielle se produit sur l'eutectique intergranulaire et interdendritique, et en texture corroyée, sur le réseau de réticulage (1), (2).

De nouveaux essais nous ont confirmé que, pour un alliage et une structure donnés, le mécanisme d'attaque est quasi-identique pour une même température, qu'on soit en milieu liquide ou vapeur (saturante ou non). L'accélération considérable de l'attaque observée par H. Coriou, R. Fournier, L. Grall et J. Huré (3) avec des alliages à tenue moyenne, exposés à la vapeur (au-dessus de 374° C), est due à l'effet banal de la température.

Pour les nuances les plus résistantes et avec une structure convenable, nous avons constaté que le franchissement du point critique n'entraîne aucun changement sensible du mécanisme et de la cinétique d'attaque. Par contre, nous avons noté, comme les auteurs précédemment cités et avec ces nuances, une aggravation sensible quand on atteint ou dépasse 430° C,

avec apparition de foyers de destruction rapide qui s'étendent de proche en proche à tout l'échantillon.

Nous avons repris l'étude de ce type d'attaque avec l'alliage à 1 % de

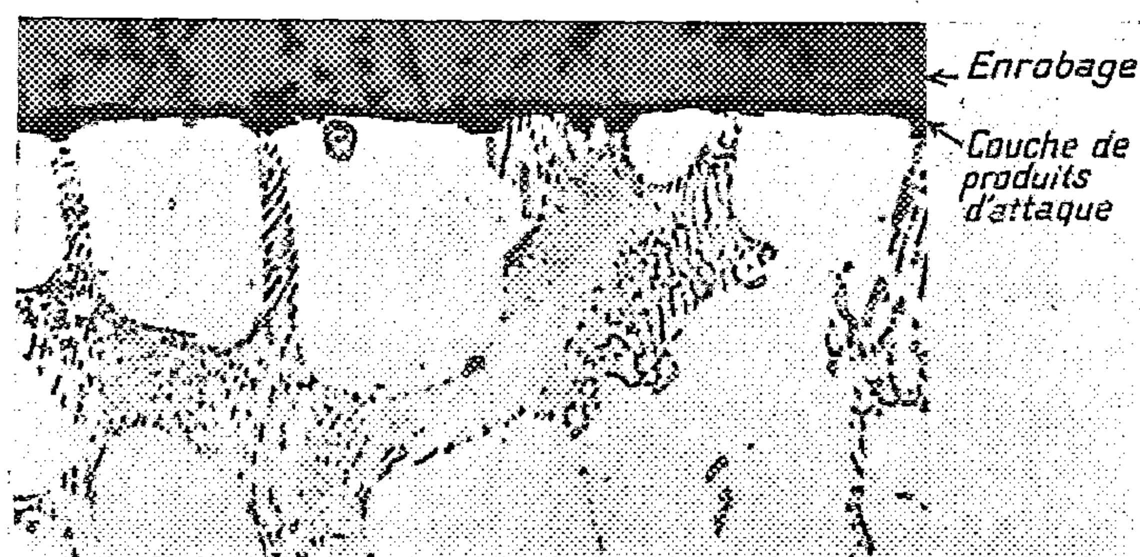



Fig. 2. — Partie peu attaquée de l'éprouvette de la figure 1 *b*.
Couche de corrosion uniforme avec attaque préférentielle de l'eutectique.
(G × 400).

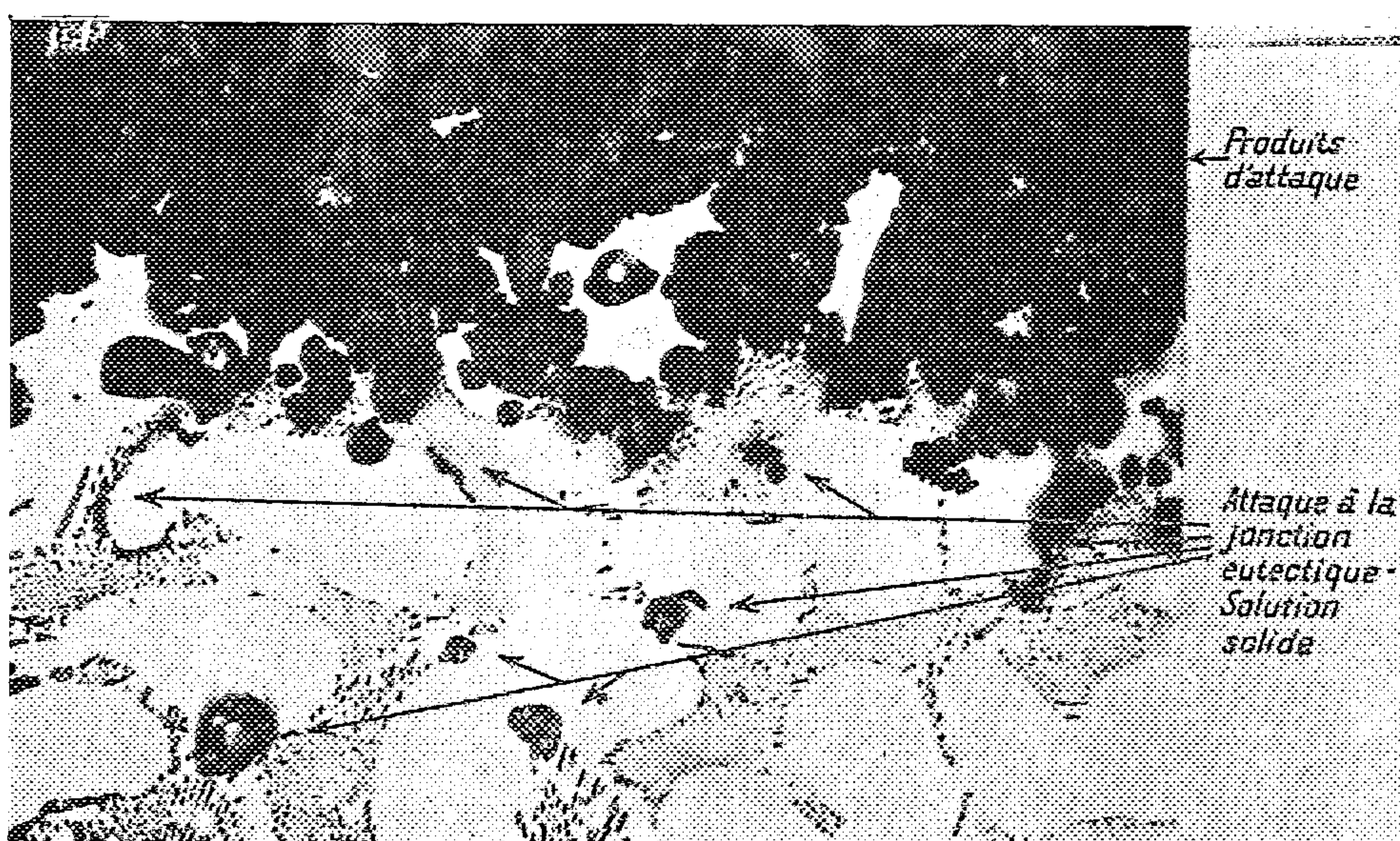



Fig. 3. — Coupe micrographique de la partie fortement attaquée de l'éprouvette de la figure 1 *b*.
(G × 400).

fer et 1 % de nickel, dans la vapeur d'eau à 440° C et sous 170 kg/cm² (pression correspondant à l'équilibre eau-vapeur à 350° C) et nous avons observé qu'il se produit en texture de solidification comme en texture corroyée (*fig.* 1).

Sur un échantillon de fonderie portant un foyer d'attaque encore isolé, une coupe micrographique montre deux mécanismes de progression de la corrosion. Dans la partie en dehors du foyer, on retrouve l'aspect classique

représenté sur la figure 2 : poussées du front d'attaque au droit des plages d'eutectique, film plus mince et uniforme sur la solution solide. Par contre, au droit du foyer d'attaque rapide, la progression se produit par des piqûres qui cheminent profondément aux jonctions des plages d'eutectique et de solution solide. Cette attaque préférentielle isole les plages de solution solide et d'eutectique, qui peuvent rester pendant un certain temps incluses dans le film d'oxyde (*fig.* 3). Ce mécanisme permet d'expliquer la progression sélective du front de corrosion observé par H. Coriou, sur des textures d'hétérogénéité orientées par l'extrusion ([4]). Des effets analogues sont produits par l'attaque intergranulaire dans le cas de l'aluminium pur.

Ce nouveau mode d'attaque « interphase », violemment destructeur à température élevée, limite à 430° C la température maximale à atteindre dans la vapeur d'eau, même pour les alliages d'aluminium considérés actuellement comme les meilleurs. De plus, toujours avec ces nuances, il interdit, pour le moment, de dépasser cette température dans les tests de tenue accélérée. Il faudra par contre tenir compte de ce type d'attaque dans la recherche de formules plus résistantes.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

([1]) J. Hérenguel et P. Lelong, *Revue de Métallurgie*, 55, n° 11, 1958, p. 1057.

([2]) P. Lelong et J. Hérenguel, A-Conf. 15-P-1271, II, *Mécanismes et procédés métallurgiques influençant la tenue des alliages d'aluminium vis-à-vis de la corrosion par l'eau à haute température* (2e *Conf. Intern. Util. Pacif. Energ. Atom.*, septembre 1958).

([3]) H. Coriou, R. Fournier, L. Grall et J. Huré, A-Conf. 15-P-1271, I, *Alliages d'aluminium contenant du fer et du nickel. Mécanisme et cinétique de corrosion dans l'eau et la vapeur d'eau à haute température. Facteurs structuraux* (*Conf. Intern. Util. Pacif. Energ. Atom.*, septembre 1958).

([4]) H. Coriou, L. Grall, J. Huré et E. Mazorana, *Texture de filage d'alliages aluminium-nickel-fer, son influence sur la corrosion par l'eau et la vapeur à haute température*, Société française de Métallurgie, Journées d'Automne 1958.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence des ségrégations intergranulaires par attaque chimique de bicristaux d'aluminium.* Note (*) de M. **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'existence d'une ride à l'aplomb du joint sur la surface de bicristaux d'aluminium préparés sous vide ([1]), nous a déjà permis d'évaluer l'importance des ségrégations intergranulaires en fonction de la pureté du métal et des orientations relatives des cristaux ([2]). Des précisions supplémentaires ont pu être obtenues grâce à l'attaque chimique des échantillons par l'eau régale diluée qui nous avait déjà permis d'étudier l'influence de l'orientation cristallographique sur l'attaque du joint ([3]).

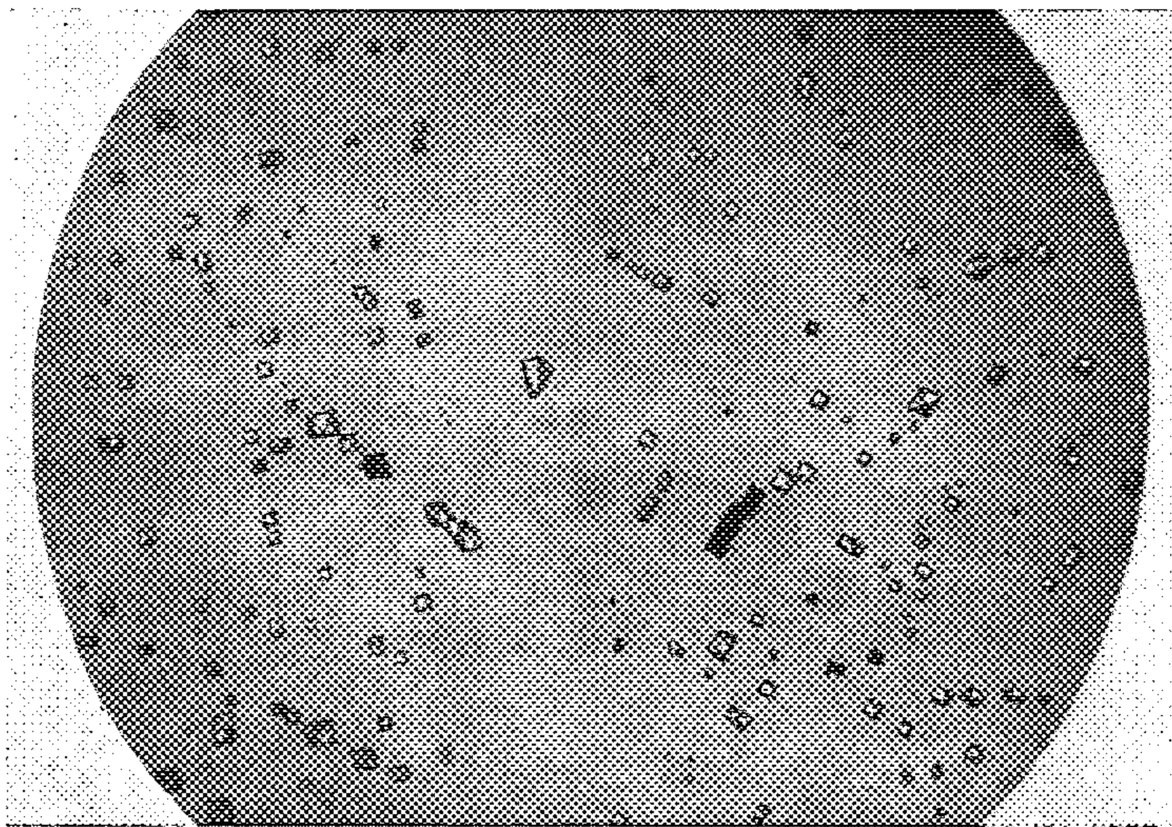


Fig. 1 (G × 125). — Section perpendiculaire à l'axe commun [100] d'un bicristal. Attaque légère à l'eau régale diluée.

Quelle que soit la face observée, nous avons constaté l'existence d'une zone moins riche en figures de corrosion de part et d'autre du joint. Les figures 1 et 2 illustrent ce phénomène; il s'agit dans ce cas d'un bicristal d'aluminium de titre 99,9 % désorienté de 45° autour de l'axe commun [100]. La figure 1 correspond aux plans réticulaires (100) et la figure 2 aux plans voisins de (052), c'est-à-dire à une face du bicristal parallèle à l'axe [100]. Dans les deux cas, la largeur de la bande moins riche en figures de corrosion mesure environ 150 μ et correspond précisément à la largeur de la ride qui marque le joint à la surface du bicristal solidifié ([2]).

Nous pensons que ce phénomène résulte de la ségrégation des impuretés provoquée par l'influence du joint, la faible densité en figures de corrosion étant probablement due à un effet électrochimique. Il ne peut être question d'une purification de la zone correspondante par drainage des impuretés

dans le joint lui-même : dans cette hypothèse, en effet, les impuretés provoqueraient une attaque profonde du joint alors que la figure 1, de même que les documents présentés dans la Note précédente ([3]), montrent que le joint n'est pas attaqué. De plus, sur un échantillon recuit pendant 24 h à 650° C

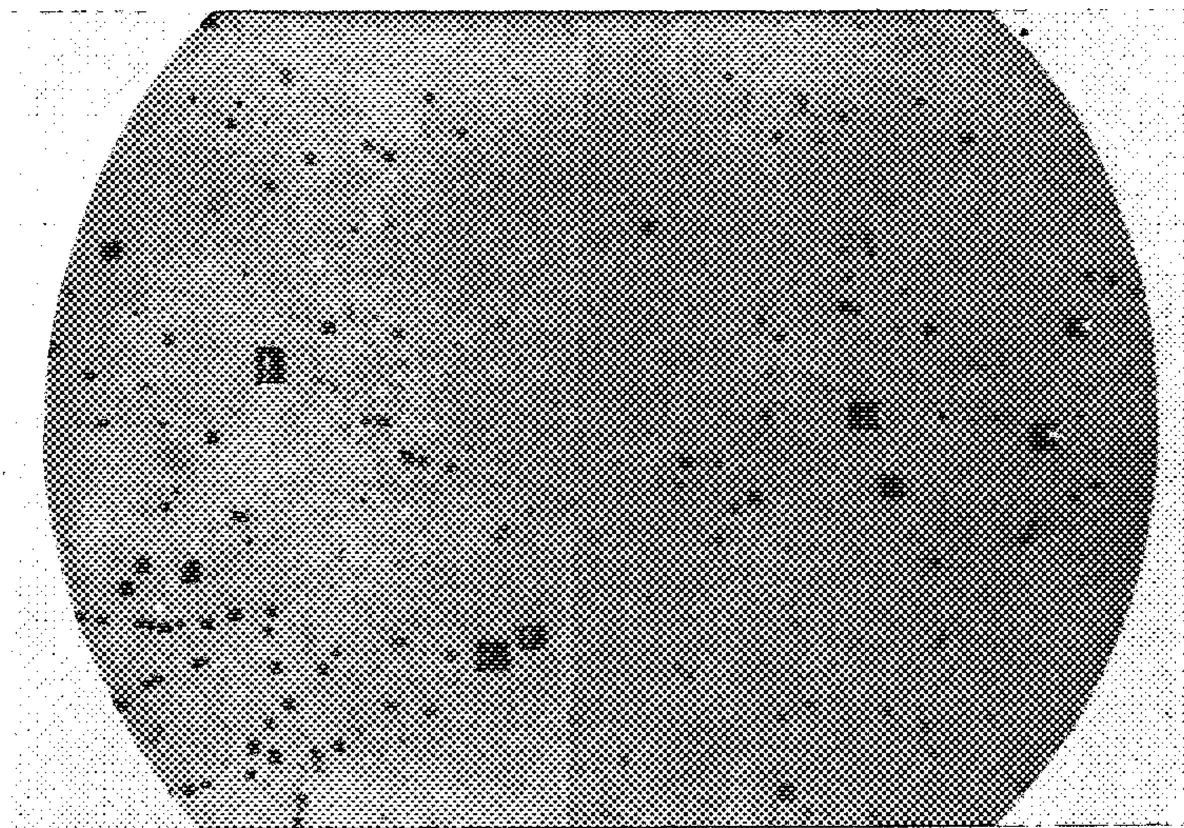


Fig. 2 (G × 125). — Section parallèle à l'axe [100] du bicristal de la figure 1.

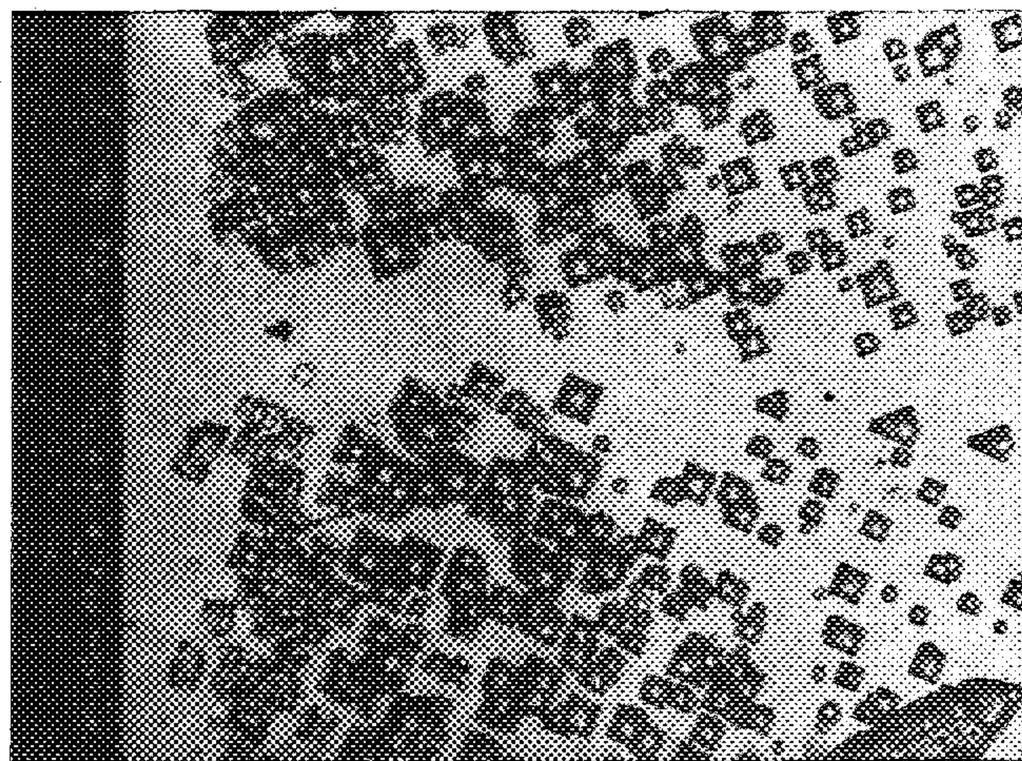


Fig. 3 (G × 62). — Section perpendiculaire à l'axe [100] d'un bicristal en aluminium de zone fondue après diffusion de plomb. Attaque énergique à l'eau régale diluée.

et refroidi en quelques minutes, ces zones moins denses en figures de corrosion apparaissent comme sur un échantillon brut de solidification : il y a pourtant lieu de penser qu'après ce traitement thermique, la répartition des impuretés ne peut différer notablement de celle de l'équilibre. Enfin, il a été possible de mettre directement en évidence l'influence des

impuretés sur ce phénomène. La figure 3 représente la section perpendiculaire à l'axe [100] d'un bicristal d'aluminium de zone fondue correspondant à une désorientation de 45° autour de cet axe. La zone intergranulaire du bicristal a été enrichie en plomb par un traitement de diffusion à 450° C dans du plomb liquide pendant une durée de 100 h. Bien que l'enrichissement en plomb soit certainement très faible, on constate que la présence de cet élément empêche la formation des figures de corrosion même lorsque l'attaque est très énergique. Nous avons obtenu des résultats analogues après diffusion de bismuth.

En définitive, nous avons montré que la présence du joint entraîne un phénomène de ségrégation des impuretés dans l'état d'équilibre. L'enrichissement en atomes étrangers reste probablement extrêmement faible (2), mais se manifeste à des distances considérables, 75 μ environ dans le cas examiné ci-dessus, de part et d'autre du joint de grains. Ce phénomène nous semble justifier dans une large mesure les effets de corrosion inversée qui ont été étudiés au laboratoire (4), (5).

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) C. Goux et J. Montuelle, *Rev. Met.*, 56, 1959, p. 497.

(2) C. Goux et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1667.

(3) C. Goux, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2557.

(4) G. Chaudron, P. Lacombe et N. Yannaquis, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1372.

(5) P. Bussy, *Thèse*, Paris, 1954 (*Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 325).

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude théorique du mécanisme de la catalyse par la peroxydase et la catalase.* Note (*) de Mme **André Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les deux enzymes ont pour coenzyme une protoporphyrine où l'ion ferrique est lié à quatre atomes d'azote appartenant chacun à un groupement pyrrol. Mais alors que dans la catalase deux liaisons hybrides restent vacantes pour se lier à deux molécules de substrat, dans la peroxydase une des liaisons est occupée sans doute par $H_2O$ et, pour l'autre, il est admis qu'elle lie l'ion métallique à la protéine de l'enzyme. Autre différence : alors que la coenzyme de la peroxydase ne possède qu'un composé protoporphyrine ferrique, celui de la catalase est formé de quatre $Fe^{+++}$ $py_4$. C'est ce qui rend cette coenzyme particulièrement stable et, de plus, ne permet l'accès vers l'ion métallique qu'à de petites molécules.

L'étude théorique du complexe coenzyme puis du complexe de transition coenzyme-substrats pour chacune de ces enzymes, a été faite à l'aide de la méthode des orbitales moléculaires (LCAO).

*Protoporphyrine*-$Fe^{+++}$. — Les charges calculées sur les atomes de liaison et sur l'ion métallique sont de : NH, + 0,263; N, + 0,420; $Fe^{III}$, — 1,955; NH, + 0,263; N, + 0,420.

Les autres atomes, appartenant à des groupements méthyls sont alternativement négatifs et positifs formant des liaisons stables.

L'ion ferrique a capté une charge voisine de $2e$, c'est-à-dire qu'il retient deux électrons. Ces deux électrons mobiles résonent entre les quatre liaisons $Fe^{III}$-N, ce qui augmente encore la stabilité du complexe.

$H_2O_2$. — En présence du cation métallique un des atomes H est repoussé vers l'autre atome O en formant la molécule $O_a{=}O_b\langle^{H}_{H}$. Les deux H sont liés à $O_b$ par $2p_x$ et $2p_y$ comme dans $H_2O$. Il reste donc pour la liaison O=O dans $H_2O_2$ un électron $\sigma$ de $O_a$, une paire d'électrons $\pi$, un électron célibataire (sur chacun des atomes) du spin parallèle. Cette liaison est donc peu stable.

Peroxydase. — Cette enzyme réalise l'oxydation de certaines substances, telles que les aminophénols, les diphénols, les diamines, à l'aide de l'oxygène provenant de la dissociation de $H_2O_2$.

$Fe^{III}$-$H_2O_2$ (4 électrons délocalisés). — Énergie des niveaux occupés : 5,707296118; 2,501710537; 1,599442463.

*Charges :* $OH_2$, + 1,34; O, + 0,32; $Fe^{III}$, — 1,56.

Les charges fortement positives sur $H_2O$ et O peuvent provoquer la dissociation de la molécule de peroxyde.

Pour que O, de $H_2O_2$, se fixe sur la substance à oxyder, on peut supposer que celle-ci est liée à l'enzyme. On peut même imaginer qu'un groupement

suffisamment « donneur » de cette substance déplace transitoirement l'atome qui lie l'ion métallique à la protéine de l'enzyme. Le groupement donneur de cette substance, $Fe^{III}$ et $H_2O_2$ se trouvant dans le même plan, les plans des orbitales délocalisées sont parallèles entre eux, permettant la transition d'électrons de la plus haute orbitale occupée d'un des substrats sur la plus basse orbitale libre de l'autre ([1]). Le calcul a été fait pour un aminophénol. Le plus haut niveau occupé est de — 0,183697511 alors que le plus bas niveau libre de $Fe^{III}$-$H_2O_2$ est de — 0,498289464. Une paire d'électrons peut tomber du niveau — 0,1836975112 *e* au niveau — 0,498289464 *e*. Ce qui correspond à une énergie d'environ 14,5 kc. Cette énergie est de l'ordre de l'énergie d'activation qu'on trouve dans ces réactions d'oxydation.

CATALASE. — Cette enzyme provoque la réaction $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$. Ces deux $H_2O_2$ sont diamétralement fixées par rapport à l'ion métallique, sur un axe perpendiculaire au plan formé par la protoporphyrine et l'ion métallique.

Chaque molécule de $H_2O_2$ contenant quatre électrons délocalisés, le complexe $H_2O_2$-$Fe^{III}$-$H_2O_2$ possède huit électrons mobiles.

*Charges :* $H_2O$, + 0,778; O, + 0,220; $Fe^{III}$, — 1,996; O, + 0,220; $H_2O$, + 0,778.

Une charge voisine de celle de deux électrons se délocalise sur l'ion métallique rendant $H_2O$ et O très fortement positifs.

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DU COMPLEXE DE TRANSITION ET MÉCANISME DE LA CATALYSE. — L'ion $Fe^{+++}$ contient cinq électrons célibataires dans ses orbites $3d$, ce qui lui donne un moment magnétique de 5,92 $\mu$.

Le complexe coenzyme présente le même moment magnétique, ce qui indique une hybridation $sp^3$.

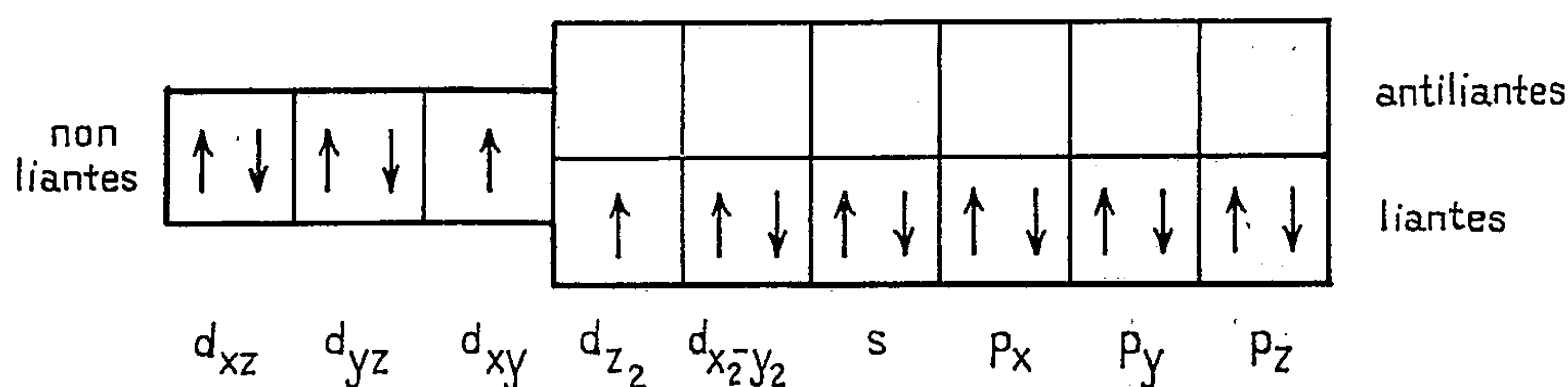
Par la méthode des orbitales moléculaires, on assigne à chacune des orbitales de l'ion métallique de transition, qui sont utilisées dans les liaisons hybrides une correspondance avec les orbitales des molécules liées. Cette méthode permet de connaître avec plus d'exactitude la structure électronique du complexe organométallique formé, en particulier la nature des électrons « donnés ».

Le plan XY contient la coenzyme avec l'ion métallique central. Les deux molécules $H_2O_2$ occupent deux liaisons diamétralement opposées par rapport à $Fe^{III}$, le long d'un axe Z perpendiculaire au plan XY.

Le complexe $Fe^{III}$-protoporphyrine utilise les orbitales $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$. En présence d'une molécule de $H_2O_2$ il se forme une liaison à l'aide de la dernière orbite $3d$, celle de notation $d_{(x^2-y^2)}$. Elle présente deux lobes positifs dans les directions — X et + X et deux lobes négatifs dans les directions + Y et — Y. Ces lobes se trouvent dans le plan XY perpendiculaire à l'axe Z donc plan des orbitales des électrons de $H_2O_2$ délocalisés sur $Fe^{III}$. C'est donc une paire d'électrons $\pi_x 2p$, $\pi_y 2p$ « donnés » par $H_2O_2$ qui occupent cette orbite $3d$. On a le complexe I de Chance ([2]) de moment

magnétique 3,92 $\mu$ correspondant à trois électrons célibataires dans les orbites $3d$.

Quand une seconde molécule $H_2O_2$ se lie à l'ion métallique, elle utilise la quatrième orbite $3d$ de notation $d_{z_2}$. Cette orbite présente deux lobes positifs dans les directions + Z et — Z avec une faible partie négative dans le plan XY. Cette orbite comprend donc les directions de liaison $\sigma$ des deux molécules $H_2O_2$. La seconde molécule de $H_2O_2$ doit utiliser l'orbite $d_{z_2}$ à l'aide d'un électron $\sigma$ ce qui dissocie O de $OH_2$. Cet électron devient commun aux deux atomes O de liaison. Le complexe ne contient plus que deux électrons célibataires, il correspond au complexe II ferreux de Chance qui a pour moment magnétique 2,83 $\mu$.




L'électron $\sigma$ commun aux deux atomes O de liaisons sur l'axe Z et la paire d'électrons $\pi$ situés dans le plan équidistant entre ces deux atomes provoquent la dissociation des molécules $H_2O_2$ et permettent la formation d'une molécule $O_2$ qui en se formant se dissocie de l'ion métallique. La molécule $O_2$ comprend une paire d'électrons $\sigma$ pour une liaison simple et deux liaisons $\pi$ dont chacune est donnée par une paire d'un des atomes et l'ion célibataire de l'autre. Dans la réaction de la peroxydase, les mêmes abaissements des moments magnétiques se présentent pendant la formation du complexe de transition. Ils indiquent les mêmes phases de la réaction. Cependant lorsque la molécule à oxyder est une diamine on peut supposer que c'est elle qui fournit la paire libre, donc qui se lie la première. La réaction terminée la coenzyme revient à son état de complexe $sp^3$ de moment magnétique 5,92 $\mu$. La protoporphyrine ne semble intervenir dans la réaction catalytique que pour occuper les orbites externes afin de permettre aux molécules de substrats d'utiliser les orbites $d_{x_2-y_2}$ et $d_{z_2}$ permettant à l'ion métallique de servir d'intermédiaire entre ces substrats.

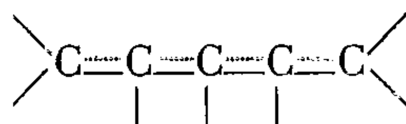
(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3711.

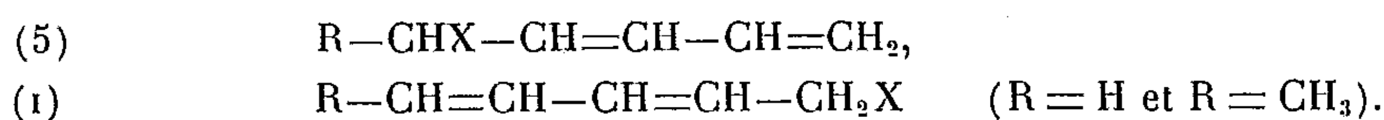
(2) Chance, *Mécanism of enzyme action*, p. 389-398.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Généralisation de la transposition allylique.* Note (*) de M. **Philippe Miginiac**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de quelques substitutions nucléophiles à partir des chlorures allyliques métamères R—CHX—CH=CH—CH=$CH_2$ et R—CH=CH—CH=CH—$CH_2X$ confirme que les transpositions allyliques généralisées par substitution nucléophile n'intéressent que les carbones extrêmes d'un système



Poursuivant l'étude de la transposition allylique, nous avons envisagé quelques substitutions nucléophiles à partir des chlorures métamères (1) et (5) :



(5) R—CHX—CH=CH—CH=$CH_2$,

(1) R—CH=CH—CH=CH—$CH_2X$ (R = H et R = $CH_3$).

1. *Avec le méthylate de sodium.* — Le chlorure (1) (R = H) réagit sans transposition.

Le chlorure (1) (R = $CH_3$) donne :

98 % d'éther-oxyde (1) (R = $CH_3$);

2 % d'éther-oxyde (5) (R = $CH_3$).

Le chlorure (5) (R = $CH_3$) donne :

75 % d'éther-oxyde (5) (R = $CH_3$);

25 % d'éther-oxyde (1) (R = $CH_3$).

2. *Avec le malonate d'éthyle sodé.* — Le chlorure (1) (R = H) et le chlorure (1) (R = $CH_3$) réagissent tous deux normalement.

Ceci confirme le fait que les halogénures allyliques primaires réagissent le plus souvent avec ce réactif fortement nucléophile suivant le mécanisme $SN_2$ (PN).

3. *Avec l'acétate de potassium en milieu non solvatant.* — Le chlorure (1) (R = H) réagit normalement en milieu anhydride acétique; il en est de même pour le chlorure (1) (R = $CH_3$) en milieu acétonique. Il est d'ailleurs bien connu que les réactions d'échange effectuées en milieu inerte avec un sel métallique dont le cation est dépourvu de pouvoir électrophile se font sans transposition.

4. *Avec l'acétate d'argent en suspension dans l'éther anhydre.* — Le chlorure (1) (R = H) donne :

82 % d'acétine (1) (R = H);

18 % d'acétine (5) (R = H).

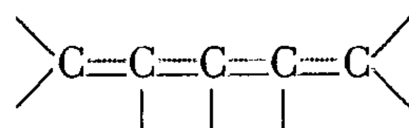
Les chlorures (1) (R = $CH_3$) et (5) (R = $CH_3$) donnent un même mélange :

65 % d'acétine (5) (R = $CH_3$);

35 % d'acétine (1) (R = $CH_3$).

La réaction obéit donc très sensiblement à la loi de synionie parfaite comme dans le cas du chlorure de crotyle et de son métamère secondaire [1]. L'action de l'ion fortement électrophile $Ag^+$ constitue d'ailleurs le seul cas où l'on soit à peu près certain que le mécanisme est du type $SN_2$ ($C^+$ PE).

Ces résultats confirment que les transpositions allyliques généralisées par substitution nucléophile n'intéressent que les carbones extrêmes d'un système



(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) ROBERTS, YOUNG et WINSTEIN, *J Amer. Chem. Soc.*, 1942, p. 2157.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la carboxyréactivité du charbon de sucre.* Note (*) de M. **Jean-Marie Perrot**, Mme **Marthe Bastick** et M. **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a suivi simultanément l'évolution de la vitesse spécifique de réaction et de la structure poreuse de charbons de sucre gazéifiés dans du $CO_2$. Les résultats sont à rapprocher de ceux obtenus avec les cokes. Cependant on a observé des rapports constants entre les vitesses spécifiques de gazéification à différentes températures; ce comportement résulte de la structure particulière du charbon de sucre.

L'étude de la carboxyréactivité des cokes nous a montré que les différences observées d'un échantillon à l'autre sont étroitement liées à la structure plus ou moins poreuse qui apparaît au cours de la gazéification (1). A la suite de ces travaux, il nous a paru intéressant d'examiner le comportement du charbon de sucre dont la réactivité est assez grande et la teneur

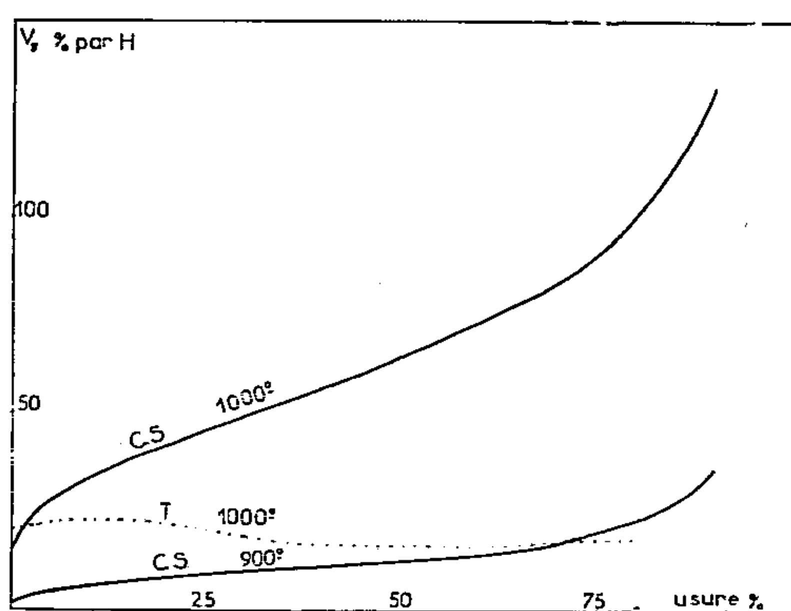


Fig. 1.

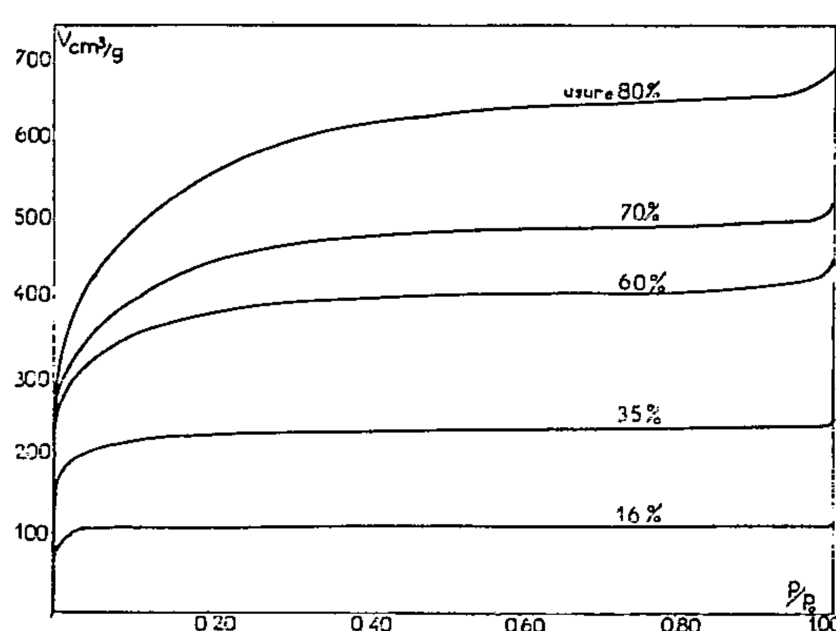


Fig. 2.

en matières minérales relativement faible. (Le taux de cendre des échantillons étudiés est de l'ordre de 0,22 %.)

La carboxyréactivité est caractérisée, selon la méthode thermogravimétrique déjà utilisée, par la courbe représentant en fonction de l'usure du charbon les variations de sa vitesse spécifique de gazéification (perte de poids par heure exprimée en pour-cent du produit présent). Les essais ont été effectués sur trois échantillons : deux ont été préparés par caramélisation du sucre dans une capsule à 200°, suivie d'une pyrogénation à 750° dans un courant d'azote mais avec des vitesses de chauffe différentes; le troisième est un charbon de sucre du commerce qui vraisemblablement a été préparé à assez basse température étant donné sa teneur en matières volatiles. Lorsqu'ils ont subi des dégazages identiques, ces trois échantillons fournissent dans les mêmes conditions opératoires des courbes superposables. Il semble donc que la préparation du charbon de sucre ait peu d'influence sur sa gazéification si l'on définit la température maximale

à laquelle il a été porté et le temps pendant lequel il y a été maintenu. Au-delà de 7 h à 1 000°, la durée du dégazage n'a pratiquement plus d'influence.

Ainsi qu'on peut le constater sur la figure 1, la vitesse de gazéification spécifique du charbon de sucre croît rapidement au cours de la réaction. Cette augmentation est bien plus importante que celle que nous avons pu observer avec les cokes et les graphites. A 1 000°, la réactivité du charbon de sucre est tout d'abord voisine de celle d'un coke mais à 75 % d'usure, elle est cinq fois plus forte. La vitesse spécifique de gazéification varie selon les conditions opératoires (température, masse de l'échantillon, débit gazeux). Elle croît lorsqu'on diminue la masse de l'échantillon et lorsqu'on augmente le courant gazeux. Ce dernier effet étant de moins en moins sensible pour les plus grands débits utilisés (19 l/h). Mais dans tous les cas, l'allure générale des courbes est la même.

Nous avons à nouveau cherché à relier la variation de la vitesse de réaction à celle de la structure poreuse. Les isothermes d'adsorption d'azote à — 195° sur des échantillons amenés à différents degrés d'usure (*fig.* 2) ne sont pas sigmoïdes comme celles des cokes, mais correspondent au type I, ce qui, en l'absence de chimisorption, caractérise une porosité très fine, structure en accord avec l'importance du volume d'azote adsorbé sous basse pression et la lenteur avec laquelle les équilibres sont réalisés. D'après Brunauer, Emmett et Teller, une adsorption limitée à une couche monomoléculaire peut être représentée par l'équation

$$\frac{p}{p_0 V} = \frac{p}{p_0 V_m} + \frac{1}{c V_m}$$

qui correspond très bien aux isothermes expérimentales entre

$$\frac{p}{p_0} = 0{,}08 \quad \text{et} \quad \frac{p}{p_0} = 0{,}96.$$

Les surfaces ainsi calculées pour un échantillon gazéifié jusqu'à 16, 35, 60 et 81 % sont respectivement de 490, 1 050, 1 800 et 2 900 m²/g.

Il est très intéressant de noter que la surface augmente presque proportionnellement avec le degré d'usure. Les aires sont aussi considérables. Il apparaît donc que la structure du charbon de sucre comporte une multitude d'ultramicropores dont les dimensions sont de l'ordre de celles des molécules d'azote.

L'allure générale des isothermes de la figure 2 se modifie au cours de la gazéification et si, pour des usures très importantes, la majeure partie de la surface accessible correspond encore à des ultramicropores, il apparaît nettement que la proportion des pores plus gros augmente avec l'usure de l'échantillon. On constate donc, comme pour les cokes, un élargissement des pores au cours de la gazéification. Cependant le comportement de ces deux combustibles diffère : en effet, il existe, pour des usures supé-

rieures à 10 %, un rapport beaucoup plus constant durant toute la gazéification du charbon de sucre entre les réactivités à deux températures. Ces constatations sont à rapprocher de celles d'Adam-Gironne qui étudiait la thioréactivité des charbons de sucre (²). Ce fait est vraisemblablement lié à la structure poreuse ultrafine et relativement homogène du charbon de sucre. L'anhydride carbonique y pénétrant très difficilement, l'attaque se ferait tout d'abord à l'entrée de certains pores ouvrant ainsi des voies d'accès au réseau microporeux, mais les dimensions des capillaires sont telles que les variations de la vitesse de réaction dans le domaine des températures explorées ne modifie pas sensiblement la limite de pénétration des molécules, si bien qu'à 900 ou à 1 000°, l'attaque se poursuit de façon analogue et pour une usure donnée, la structure poreuse est sensiblement la même. En effet, après une gazéification de 35 % à 1 000 et à 900° les surfaces accessibles sont respectivement de 1 050 et 1 150 $m^2/g$. La différence est relativement faible, cependant il est intéressant de constater que la plus grande surface correspond encore à la plus basse température.

La gazéification du charbon de sucre rend accessible une multitude de fins capillaires dont les dimensions sont comparables à celles des molécules; les surfaces ainsi développées sont sensiblement proportionnelles à l'usure de l'échantillon.

Comme pour les cokes, on observe au cours de la gazéification un élargissement des pores qui cependant restent pratiquement tous des ultramicropores de diamètre inférieur à 20 Å.

Un fait très intéressant est l'existence d'un rapport constant entre les vitesses spécifiques de gazéification aux mêmes usures, à deux températures données dans le domaine exploré : 800-1 050°.

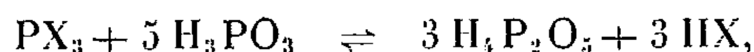
(*) Séance du 21 décembre 1959.

(¹) M. Bastick, J. Bastick, M. Moutach et H. Guérin, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2524; M. Bastick, M. Moutach et H. Guérin, 243, 1956, p. 1764; M. Bastick, *Bull. Soc. chim.*, 1957, p. 538-543; M. Bastick, *Bull. Soc. chim.*, 1957, p. 916-922.

(²) J. Adam-Gironne et H. Guérin, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 583; J. Adam-Gironne, *Thèse*, Nancy, 1953, p. 76.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du trichlorure et du tribromure de phosphore sur l'acide phosphoreux.* Note (*) de MM. **François Hossenlopp** et **Jean-Pierre Ebel**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'action du trichlorure ou du tribromure de phosphore sur l'acide phosphoreux conduit à la formation d'acide pyrophosphoreux, selon la réaction équilibrée



$$PX_3 + 5\,H_3PO_3 \rightleftharpoons 3\,H_4P_2O_5 + 3\,HX,$$

L'action du $PCl_3$ sur $H_3PO_3$ a fait l'objet de nombreux travaux anciens, dont les résultats sont contradictoires [([1]) à ([9])]. Le plus grand nombre d'auteurs ([1]), ([4]), ([5]), ([6]), ([7]) concluent à la formation d'anhydride phosphoreux, résultat qui est cependant contesté dans le travail le plus récent sur la question ([9]). Selon d'autres ([2]), ([3]), la réaction se traduit par une oxydoréduction interne, conduisant d'une part aux acides ortho et pyrophosphorique, d'autre part à divers produits de degré d'oxydation inférieur plus ou moins bien définis. Enfin selon Auger ([8]), le produit de la réaction serait l'acide pyrophosphoreux.

L'action de $PBr_3$ n'a été abordée que par Kraut ([2]), selon lequel ce composé réagirait comme $PCl_3$, mais à une température plus élevée.

L'extrême confusion des résultats précédents nous a amenés à reprendre l'étude de cette question. A première vue, la réaction se présente différemment selon qu'on fait réagir $PCl_3$ ou $PBr_3$. Par agitation à température ordinaire de $H_3PO_3$ surfondu avec $PCl_3$, on constate une réaction immédiate avec dégagement de HCl, le rapport des molécules de $PCl_3$ et de $H_3PO_3$ entrées en réaction étant de $1\,PCl_3$ pour environ $6\,H_3PO_3$. Dans le cas de $PBr_3$, le dégagement de HBr est faible et la réaction s'arrête pour un rapport de $1\,PBr_3$ pour environ $11\,H_3PO_3$. Cependant en soumettant les produits de la réaction à un vide poussé, HCl et HBr sont éliminés et la réaction se poursuit jusqu'à un terme défini par un rapport de 1 $PCl_3$ ou $PBr_3$ pour 5 $H_3PO_3$.

Tous les essais de fractionnement par distillation ou par extraction par divers solvants organiques (éther, $CS_2$, $CCl_4$) ont été négatifs : ce résultat écarte la présence en particulier de $P_2O_3$ dans le milieu réactionnel.

Le produit de la réaction totale (1 $PCl_3$ ou $PBr_3$ pour 5 $H_3PO_3$) résiste à l'oxydation par l'iode en milieu bicarbonaté. Par ailleurs, il fournit par hydrolyse acide de l'acide phosphoreux. Cet ensemble de réactions est en faveur de la présence d'acide pyrophosphoreux ([10]), ([11]).

La formation de $H_4P_2O_5$ a été confirmée :

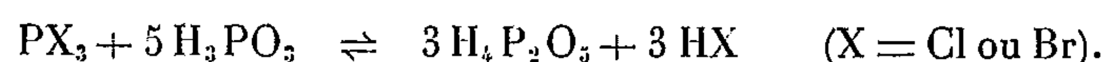
1° par chromatographie sur papier, selon la technique de Volmar, Ebel et Bassili ([12]) : on trouve la tache caractéristique correspondant à l'acide pyrophosphoreux;

2° par la résonance nucléaire magnétique du phosphore ([13]) : le spectre

obtenu possède les caractéristiques ([14]) décrites pour le pyrophosphite de sodium obtenu par condensation thermique du phosphite monosodique. L'étude de ce spectre écarte définitivement la présence d'anhydride phosphoreux.

Le dosage de l'acide phosphoreux après hydrolyse du produit de la réaction totale indique que près de 100 % du composé formé à côté de HCl ou HBr est constitué par l'acide pyrophosphoreux. Le fait que l'élimination incomplète de HCl ou HBr empêche la réaction d'être totale est en faveur d'une réaction réversible. Ceci est confirmé par la mise en évidence de la réaction inverse de la formation de l'acide pyrophosphoreux dans les mêmes conditions de température et de pression : l'action de HBr sur $H_4P_2O_5$ conduit en effet à la formation de $H_3PO_3$ et de $PBr_3$.

L'ensemble de ces résultats démontre l'existence de la réaction équilibrée



$$PX_3 + 5\,H_3PO_3 \rightleftharpoons 3\,H_4P_2O_5 + 3\,HX \qquad (X = \text{Cl ou Br}).$$

La limitation de la réaction est imposée par la solubilité de HX dans le milieu réactionnel. Cette solubilité est particulièrement élevée dans le cas de HBr (37 % de HBr dissous dans $H_3PO_3$ à température et pression normales), ce qui explique la réaction très incomplète dans le cas de $PBr_3$. La solubilité est par contre beaucoup plus faible pour HCl, facile à éliminer, de sorte que la réaction de $PCl_3$ sur $H_3PO_3$ représente la meilleure méthode de préparation de l'acide pyrophosphoreux.

(*) Séance du 4 janvier 1960.
(1) A. NAQUET, *Principes de Chimie fondés sur les théories modernes*, Paris, 1867.
(2) K. KRAUT, *Liebigs Ann.*, 158, 1871, p. 332.
(3) A. GAUTHIER, *Comptes rendus*, 76, 1873, p. 49 et 173.
(4) A. GEUTHER, *Jena Zeit.*, Suppl. (2), 3, 1876, p. 104.
(5) A. BESSON, *Comptes rendus*, 125, 1897, p. 771.
(6) F. KRAFFT et R. NEUMANN, *Ber.*, 34, 1901, p. 566.
(7) A. MICHAELIS, *Ann.*, 325, 1902, p. 366.
(8) V. AUGER, *Comptes rendus*, 136, 1903, p. 814.
(9) L. WOLF, E. KALAEHNE et H. SCHMAGER, *Ber.*, 62, 1929, p. 1441.
(10) S. J. KIEHL et M. F. MOOSE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 47.
(11) B. BLASER et K. H. WORMS, *Z. anorg. allg. Chem.*, 301, 1959, p. 18.
(12) Y. VOLMAR, J. P. EBEL et Y. FAWZI BASSILI, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 1085.
(13) M. le Professeur Béné de Genève nous a aidé dans l'interprétation des spectres et la firme Trub-Tauber de Zurich a mis un spectrographe à notre disposition.
(14) C. F. CALLIS, J. R. VAN WAZER, J. N. SHOOLERY et W. A. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2719.

*(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Pharmacie, Strasbourg.)*

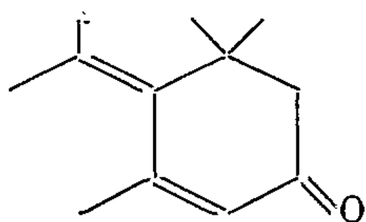
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de l'oxyde de mésityle et de la méthylvinylcétone par le t-amylate de sodium.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Conia** et **Yves-René Naves**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation de l'oxyde de mésityle sur lui-même par le *t*-amylate de sodium conduit à l'isoxylitone ($C_{12}H_{18}O$); la méthylvinylcétone soumise à la même réaction ne donne que des produits résineux; l'action du *t*-amylate sur le mélange des deux cétones ne conduit pas à la condensation de l'une sur l'autre avec formation de pipériténone ($C_{10}H_{14}O$), mais à l'obtention exclusive d'isoxylitone.

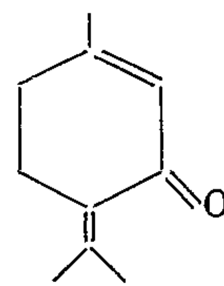
L'un de nous (J.-M. C.) a montré que l'oxyde de mésityle se condense aisément sur lui-même sous l'action du *t*-amylate de sodium, pour donner un mélange de diénones $C_{12}H_{18}O$, constitué essentiellement par l'isoxylitone ([1]) — différente de celles obtenues par d'autres auteurs ([2]) à partir de la même cétone, dans diverses condensations réalisées sous l'action d'autres réactifs nucléophiles — et pour laquelle il a proposé la structure (I).

Nous avons constaté que, dans les mêmes conditions, la méthylvinylcétone ne conduit qu'à des produits résineux.

La même réaction de condensation par le *t*-amylate a été faite également sur le mélange équimoléculaire d'oxyde de mésityle et de méthylvinylcétone, en vue d'obtenir ainsi la pipériténone (II) ($C_{10}H_{14}O$). En effet, Bergmann et Bracha ont annoncé récemment une synthèse simple de celle-ci, qui utilise ce procédé ([3]).




(I)




(II)

Toutefois la pipériténone ainsi obtenue par ces auteurs accuse les constantes ci-après : $É_{0,05}$ 80-83°; $É_{24}$ 130-134°; $\lambda_{max}$ 238 et 295,5 mμ, très différentes de celles attribuées à la pipériténone par divers chercheurs, en particulier par l'un de nous (Y.-R. N.) ([4]), par exemple : $É_{1,8}$ 92°; $\lambda_{max}^{EtOH}$ 242 mμ (log ε 4,10) et 278 mμ (log ε 3,9).

D'autre part la pipériténone de Bergmann et Bracha leur donne une dinitro-2.4 phénylhydrazone F 152°; $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 414 mμ (log ε 4,28), nombres en désaccord avec ceux donnés par la littérature ([4]), ([5]), lesquels se situent entre 182 et 187° pour le point de fusion et entre 389 et 392 mμ pour le maximum d'absorption ultraviolette.

Nous avons refait la réaction de condensation au moyen de *t*-amylate, dans les conditions décrites par les auteurs, d'une part sur le mélange équimoléculaire oxyde de mésityle-méthylvinylcétone (opérations A et B),

d'autre part sur l'oxyde de mésityle seul (opération C). Dans ces trois cas nous avons obtenu, avec sensiblement le même rendement par rapport à l'oxyde de mésityle mis en jeu (50 % environ), un produit brut $É_3$ 80-92°, la quantité de produits résineux formés étant beaucoup plus importante dans les opérations A et B.

Dans les trois cas, ce produit brut a été soumis à l'analyse : $C_{12}H_{18}O$, calculé %, C 80,85; H 10,18; $C_{10}H_{14}O$, calculé %, C 80,00; H 9,33; trouvé % (A), C 80,90; H 10,18; (B), C 80,98; H 10,26; (C), C 80,76; H 10,40.

Les produits des opérations A et B ont été réunis et rectifiés. On a obtenu 91,5 % de fractions $É_3$ 89-91°; $d_4^{20}$ 0,935 à 0,939; $n_D^{20}$ 1,5244 à 1,5300 dont l'ensemble a été étudié.

$\lambda_{max}^{EtOH}$ 238,5 mμ (2 300) et 297 mμ (13 200); ν(C=O) 1672 $cm^{-1}$; ν(C=C) 1623 et 1577 $cm^{-1}$. $C_{12}H_{18}O$, calculé %, C 80,85; H 10,18; trouvé %, C 80,72; H 10,32.

On a obtenu *deux dinitro*-2.4 *phénylhydrazones* rouge foncé : F 156,5-158°; $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 414 mμ (25 600) et F 178-179°; $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 408 mμ (23 500), ayant des spectres infrarouges différents. $C_{18}H_{22}O_4N_4$, calculé %, C 60,32; H 6,19; N 15,68; trouvé %, C 60,24; H 6,20; N 15,75 pour la première et C 60,27, H 6,26, N 15,72 pour la seconde, et *deux semicarbazones :* F 177-178°; $\lambda_{max}^{EtOH}$ 301 mμ (24 500) et F 180-181°,5; $\lambda_{max}^{EtOH}$ 298 mμ (20 000) ayant aussi des spectres infrarouges différents. $C_{13}H_{21}ON_3$, calculé %, C 66,35; H 9,00; N 17,86; trouvé %, C 66,36; H 8,91; N 17,80 pour la première, et C 66,50; H 8,90; N 17,80 pour la seconde. (Nous montrerons ailleurs qu'il ne s'agit pas de dérivés syn et anti d'une seule cétone, mais de dérivés de deux cétones différentes.)

Le produit obtenu dans l'opération C (sans méthylvinylcétone) a donné lieu, après rectification, aux mêmes observations.

Mises à part cependant les intensités des maximums d'absorption ultraviolette, le mélange de cétones présente des caractéristiques qui englobent celles de l'isoxylitone décrite par Conia [1] $É_{10}$ 117-118°; $n_D^{20}$ 1,5292; $\lambda_{max}^{EtOH}$ 235 mμ (11 000) et 297 mμ (22 000); ν (C=O) 1665 $cm^{-1}$; ν (C=C) 1620 $cm^{-1}$; semicarbazone F 175-176°) comme produit principal de la condensation de l'oxyde de mésityle au moyen du *t*-amylate.

Ces résultats nous permettent de conclure que le *produit obtenu par Bergmann et Bracha n'est pas la pipériténone mais l'isoxylitone.* La non-concordance entre les caractéristiques de cette « pipériténone » et de celles de la pipériténone vraie décrite par l'un de nous (Y.-R. N.) [4] n'est pas due à la présence supposée [3] dans cette dernière de (+)-pulégone et d'isopipériténone; en effet son spectre infrarouge ne contient pas les bandes caractéristiques de ces deux cétones, elle est optiquement inactive et son ozonisation ne donne pas plus de 0,1 % en formaldéhyde, ce qui correspondrait à 0,5 % d'isopipériténone.

D'autre part, l'*isoxylitone*, dont nous continuons l'étude, *ne peut avoir la structure* I antérieurement proposée ([1]).

Nous publierons ailleurs, en détail, nos résultats sur ces deux problèmes différents.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

([1]) J. M. Conia, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1545.

([2]) E. A. Braude et coll., *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4054; J. Wiemann et coll., *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 807; *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1633; 1957, p. 696.

([3]) E. D. Bergmann et P. Bracha, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 994.

([4]) Y.-R. Naves, *Helv. chim. Acta*, 25, 1942, p. 739; Y.-R. Naves et G. Papazian, *ibid.*, 25, 1942, p. 1028 et 1046; Y.-R. Naves, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. M 370-372.

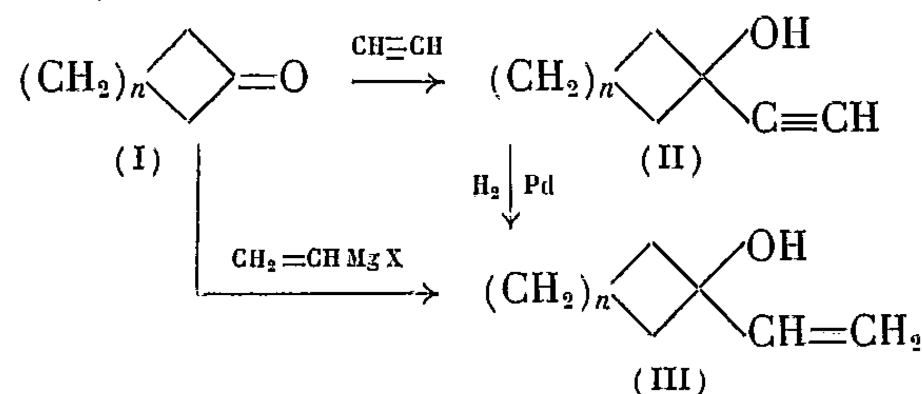
([5]) A. R. Penfold, G. R. Ramage et J. L. Simonsen, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1479; C. Balant, C. A. Vodoz, H. Kappeler et H. Schinz, *Helv. chim. Acta*, 34, 1951, p. 724; T. Suga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 1958, p. 576.

(*Faculté des Sciences, Caen, Calvados,*
*et Vernier-Genève, Suisse.*)

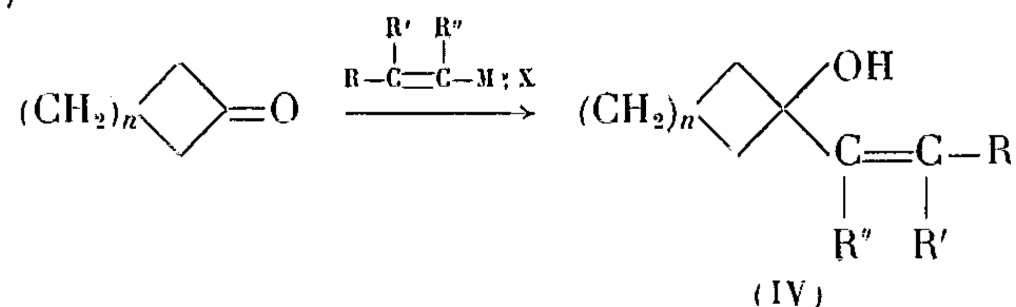
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des magnésiens vinyliques sur diverses cétones alicycliques chlorées et non chlorées.* Note (*) de Mme **Agnès Marcou** et M. **Henri Normant**, présentée par M. Marcel Delépine.

On décrit divers vinyl-cycloalcoylcarbinols et leur transformation en aldéhydes cycloalcoylidène acétiques. A partir des cétones α chlorées on a préparé, soit les chlorhydrines correspondantes, soit des cétones alcoylées en α par un groupement vinylique.

La préparation des *vinyl-cycloalcoylcarbinols* (III) se fait en deux stades : 1° condensation de l'acétylène sur une cétone alicyclique (I) conduisant à l'alcool (II); 2° réduction partielle de (II) en (III) par $H_2$ en présence de Pd. L'emploi des magnésiens vinyliques permet l'obtention directe de (III) en une étape.




Au surplus, cette méthode autorise la synthèse d'alcools diversement substitués (IV) :




lesquels ne sont pas accessibles à partir des alcynes. Les rendements sont généralement élevés. Pour une cétone donnée, et notamment énolisable, l'emploi de $CH_2=CH.MgCl$ s'avère supérieur à celui de $CH_2=CH.MgBr$.

| Magnésien. | Cétone. | Rdt (%) en alcool (*). | É/p (°C). |
|---|---|---|---|
| $CH_2=CHMgBr$....... | Cyclopentanone | 60 | $É_{13}$ 53 |
| $CH_2=CHMgCl$....... | » | 88 | $É_{13}$ 53 |
| $CH_3.CH=CHMgBr$... | » | 56 | $É_{15}$ 72 |
| $CH_2=C(CH_3)MgBr$.... | » | 40 | $É_{16}$ 72 |
| $(CH_3)_2C=CHMgBr$... | » | 39 | $É_{15}$ 83 |
| $CH_2=CHMgBr$....... | Cyclohexanone | 52 | $É_{13}$ 65 |
| $CH_2=CHMgCl$....... | » | 92 | $É_{13}$ 65 |
| $CH_3.CH=CHMgBr$... | » | 75 | $É_{13}$ 82 |
| $CH_2=C(CH_3)MgBr$... | » | 66 | $É_{13}$ 79-80 |
| $(CH_3)_2C=CHMgBr$... | » | 63 | $É_{13}$ 92 |
| $CH_2=CHMgBr$....... | Méthyl-1 cyclohexanone | 75 | $É_{13}$ 70 |
| $CH_2=CHMgBr$....... | Méthyl-4 cyclohexanone | 71 | $É_{15}$ 79-80 |
| $CH_2=CHMgCl$....... | » | 89 | $É_{15}$ 79-80 |

| Magnésien. | Cétone. | Rdt (%) en alcool (*). | É/p (°C). |
|---|---|---|---|
| $CH_2=CHMgBr$....... | Triméthyl-3.3.5 cyclohexanone | 74 | $É_{14}$ 88-89 |
| $CH_2=CHMgCl$....... | Triméthyl-2.2.6 cyclohexanone | 77 | $É_{15}$ 88-89 |
| $CH_2=CHMgBr$....... | Menthone | 90 | $É_{13}$ 100-101 |
| $CH_2=CHMgBr$....... | Cycloheptanone | 71 | $É_{15}$ 89-90 |
| $CH_2=CHMgBr$....... | Cyclooctanone | 90 | $É_{13}$ 102-103 |
| $CH_2=CHMgCl$....... | » | 92 | $É_{13}$ 102-103 |
| $CH_2=CHMgBr$....... | Cyclododécanone | 71 | $É_{0,1}$ 107-109 |
| $CH_2=CHMgCl$....... | » | 92 | F 52 |
| $CH_2=CHMgBr$....... | Tétralone | 66 | $É_{0,1}$ 94 |
| $CH_2=CHMgBr$....... | Indanone | 60 | $É_{0,1}$ 84-85 |

(*) Constantes et analyses seront publiées par ailleurs.

Les alcools (III) peuvent être transformés en aldéhydes *cycloalcoylidène-acétiques* (VI) : par traitement à HBr ou $PBr_3$, on passe

$$(CH_2)_n\langle\rangle C{=}CH.CH_2Br \rightarrow (CH_2)_n\langle\rangle C{=}CH.CHO$$

(V) (VI)

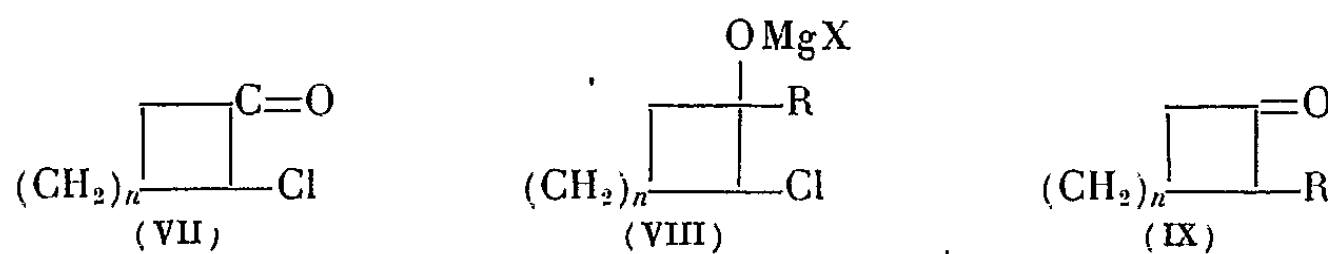
aux bromures primaires (V), aisément oxydés par le sel de sodium du nitro-2 propane ([1]).

*Aldéhyde cyclohexylidène acétique :* $É_{13}$ 89-90°; $n_D^{19}$ 1,4860; $d_4^{19}$ 0,952; 2.4-DNPH, F 198° ([2]).

Semicarbazone F 238°, N % 23,52; $\lambda_{max}$ 274 mμ ; $\varepsilon = 51\,000$ pour laquelle il a été indiqué ([3]), F 198-200°; $\lambda_{max}$ 271,5 mμ.

*Aldéhyde triméthyl* 2.2.6-*cyclohexylidène acétique :* $É_{13}$ 102-103°; $n_D^{19}$ 1,4793; $d_4^{19}$ 0,931 dont les constantes sont en accord avec la littérature ([3]).

Les magnésiens vinyliques réagissent normalement sur les cétones α chlorées (VII). En opérant la condensation vers — 20° C et en décomposant l'alcoolate (VIII) dès que la température atteint 0°, on isole les chlorhydrines pures, exemptes de cétones (IX) avec de bons rendements.




(R désigne un groupement vinyle —C=C—)

| Cétone (VII). | Magnésien. | Chlorhydrine. É/p (°C). | $n_D^t$. | $d_4^t$. | Rdt (%). |
|---|---|---|---|---|---|
| $n=2$..... | $CH_3.CH=CHMgBr$ | 85-86/14 | 1,4908/25 | 1,072/25 | 62,5 |
| $n=3$..... | $CH_2=CHMgCl$ | 88-90/16 | 1,4902/25 | 1,113/25 | 88 |
| | $(CH_3)_2C=CHMgBr$ | 100/15 | 1,4942/26 | 1,068/26 | 81 |

Pour obtenir les cétones (IX), il est plus avantageux de revenir des

chlorhydrines aux alcoolates (VIII) par $C_2H_5MgBr$ et de chauffer ceux-ci en milieu éthérobenzénique selon (4).

On a ainsi préparé :

*l'o-propénylcyclohexanone* (IX), $n = 3$, R=CH=CH.CH$_3$; $\acute{E}_{14}$ 101-102°; $n_D^{20}$ 1,4898; $d_4^{20}$ 0,955; 2.4-DNPH, F 142°; semicarbazone F 173°.

L'impossibilité d'alcoyler en $\alpha$ une cétone sodée par un halogénure vinylique fait ressortir l'intérêt de ce procédé.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) M. Montavon, H. Lindlar, R. Marbet, R. Ruegg, G. Ryser, G. Saucy, P. Zeller et O. Isler, *Helv.*, 40, 1957, p. 1250.

(2) Winternitz, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 919.

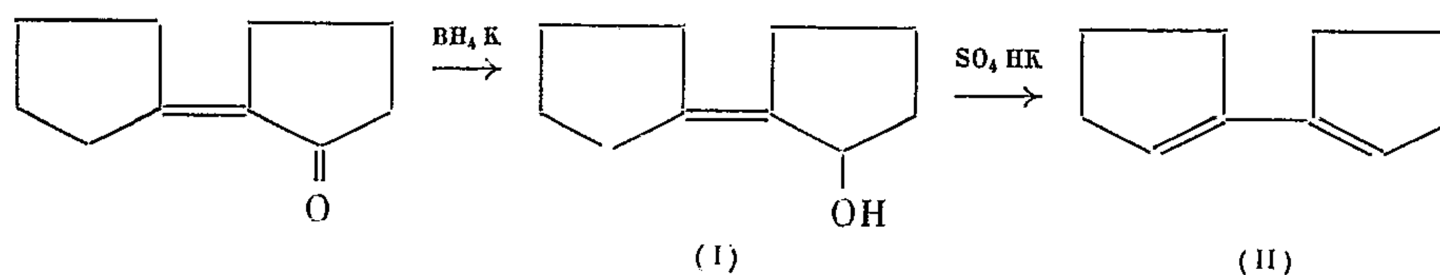
(3) G. Saucy, R. Marbet, H. Lindlar et O. Isler, *Helv.*, 42, 1959, p. 1952.

(4) Allen S. Hussey et Ross R. Herr, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 893.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du bicyclopentène-1 yle et de ses homologues à partir de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone.* Note (*) de MM. **Maurice Lamant** et **Georges Le Guillanton**, présentée par M. Marcel Delépine.

La cyclopentylidène-2 cyclopentanone réduite par le borohydrure de potassium, conduit au cyclopentylidène-2 cyclopentanol déshydraté, avec transposition allylique, en bicyclopentène-1 yle. Par action des organomagnésiens mixtes sur la même cétone, on isole les diènes homologues.
Tous ces carbures se prêtent aisément à la synthèse diénique de dérivés de l'anhydride bicyclopenta-3.4, 5.6 $\Delta_1$-tétrahydrophtalique.

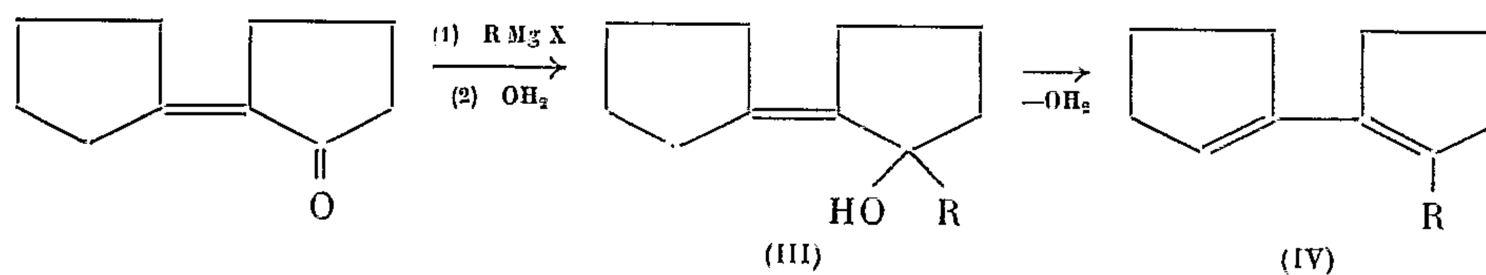
Le borohydrure de potassium ([1]) réduisant les cétones α-éthyléniques en alcools α-éthyléniques correspondants ([2]), nous a permis de transformer la cyclopentylidène-2 cyclopentanone ([1]) en cyclopentylidène-2 cyclopentanol (I), F 53°, $É_{17}$ 125°, avec un rendement de 91 %.




La déshydratation de cet alcool α-éthylénique en présence de sulfate acide de potassium, est accompagnée de transposition allylique et conduit à un diène conjugué identifié par ses constantes et son spectre infrarouge au bicyclopentène-1 yle préparé par Levina et ses collaborateurs ([3]) à partir du dihydroxy-1.1′ bicyclopentyle.

*Bicyclopentène-1 yle* (II), $C_{10}H_{14}$, $É_{21}$ 94°; $d_4^{20}$ 0,927; $n_D^{20}$ 1,5264. Calculé %, C 89,55; H 10,45; trouvé %, C 89,30; H 10,95.

L'action des organomagnésiens sur la cyclopentylidène-2 cyclopentanone donne exclusivement des alcools tertiaires α-éthyléniques (III) très instables et se déshydratant spontanément en diènes (IV).




Dans le seul cas où R = $CH_3$, l'alcool (F 72°) est isolé avec un rendement de 28 % à côté du diène (Rdt 62 %).

Le tableau I rassemble les constantes et les analyses des diènes obtenus (IV).

Tous ces diènes sont homologues du bicyclopentène-1 yle ainsi que le démontrent leurs spectres infrarouges. Tout au plus note-t-on une trace de méthylène-2 cyclopentylidène-1 cyclopentane et de benzylidène-2

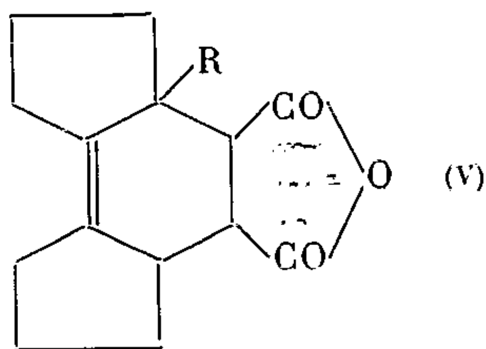
cyclopentylidène-1 cyclopentane lorsque les magnésiens employés sont respectivement ceux du bromure de méthyle et du chlorure de benzyle.

TABLEAU I.

| R. | Formule brute. | $É_p$ (°C). | $d_4^t$. | $n_D^t$. | C % calculé. | C % trouvé. | H % calculé. | H % trouvé. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ | $C_{11}H_{16}$ | $98\text{-}102_{13}$ | $0{,}942^{16}$ | $1{,}5308^{18}$ | 89,19 | 88,15 | 10,80 | 11,20 |
| $C_2H_5$ | $C_{12}H_{18}$ | $105\text{-}110_{13}$ | $0{,}932^{19}$ | $1{,}5260^{20}$ | 88,88 | 88,15 | 11,12 | 11,15 |
| $C_4H_9$ | $C_{14}H_{22}$ | $123\text{-}131_{10}$ | $0{,}914^{19}$ | $1{,}5184^{20}$ | 88,42 | 88,20 | 11,58 | 11,80 |
| $C_6H_5$ | $C_{16}H_{18}$ | $165_{12}$ | $1{,}021^{22}$ | $1{,}5912^{22}$ | 91,43 | 90,95 | 8,57 | 8,60 |
| $CH_2-C_6H_5$ | $C_{17}H_{20}$ | $188\text{-}190_{18}$ | $1{,}011^{22}$ | $1{,}5761^{22}$ | 91,07 | 91,00 | 8,93 | 9,15 |

Tous ces carbures se prêtent à la synthèse diénique avec l'anhydride maléique et conduisent à des anhydrides alcoyl (ou aryl)-3 bicyclopenta-3.4, 5.6 $\Delta_4$-tétrahydrophtaliques (V) dont les constantes sont résumées dans le tableau II :

TABLEAU II.

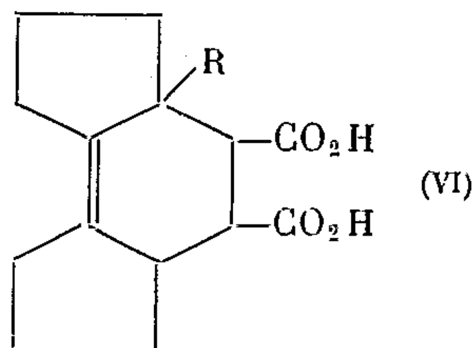



| R. | Formule brute. | $É_p$ (°C). | C % calculé. | C % trouvé. | H % calculé. | H % trouvé. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| H | $C_{14}H_{16}O_3$ | $225_{21}$ / F 92,5 | 72,4 | 71,8 | 6,9 | 6,9 |
| $CH_3$ | $C_{15}H_{18}O_3$ | $210\text{-}215_{22}$ | 73,17 | 73,30 | 7,31 | 7,61 |
| $C_2H_5$ | $C_{16}H_{20}O_3$ | $218\text{-}220_{11}$ | 73,84 | 73,9 | 7,7 | 7,95 |
| $C_4H_9$ | $C_{18}H_{24}O_3$ | $230_9$ | 75 | 74,7 | 8,33 | 8,2 |
| $C_6H_5$ | $C_{20}H_{20}O_3$ | $250\text{-}255_{11}$ | 77,92 | 78,3 | 6,59 | 6,7 |
| $CH_2-C_6H_5$ | $C_{21}H_{22}O_3$ | $280_{20}$ | 78,26 | 78,1 | 6,83 | 6,95 |

Ils décolorent le brome et une solution de permanganate de potassium, mais les spectres infrarouges ne révèlent qu'avec une intensité très faible la présence d'une double liaison, ce qui en confirmerait la nature encombrée ($\nu_{C=C}$ 1645 $\pm$ 5 cm$^{-1}$); vers 920-925 cm$^{-1}$ on trouve une bande que Maitte (4) indique comme caractéristique du noyau cyclohexénique.

Par traitement à la soude suivi d'acidification, deux diacides cristallisés correspondant aux anhydrides ($R=H$ et $R=CH_2-C_6H_5$) ont été isolés.

TABLEAU III.




| R. | Formule brute. | $F_{maq}$ (°C). | Analyse C % calculé. | C % trouvé. | H % calculé. | H % trouvé. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| H.............. | $C_{14}H_{18}O_4$ | 268 | 67,20 | 66,90 | 7,20 | 7,35 |
| $CH_2—C_6H_5$.... | $C_{21}H_{24}O_4$ | 273 | 74,92 | 74,05 | 7,06 | 7,60 |

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) Produits fournis par la Société Chimique Rhône-Poulenc.

(2) E. P. Oliveto, C. Gerold et E. B. Hershberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6111.

(3) Levina et coll., *Zhur. Obshchei Khim.*, 25, 1955, p. 1406-1409.

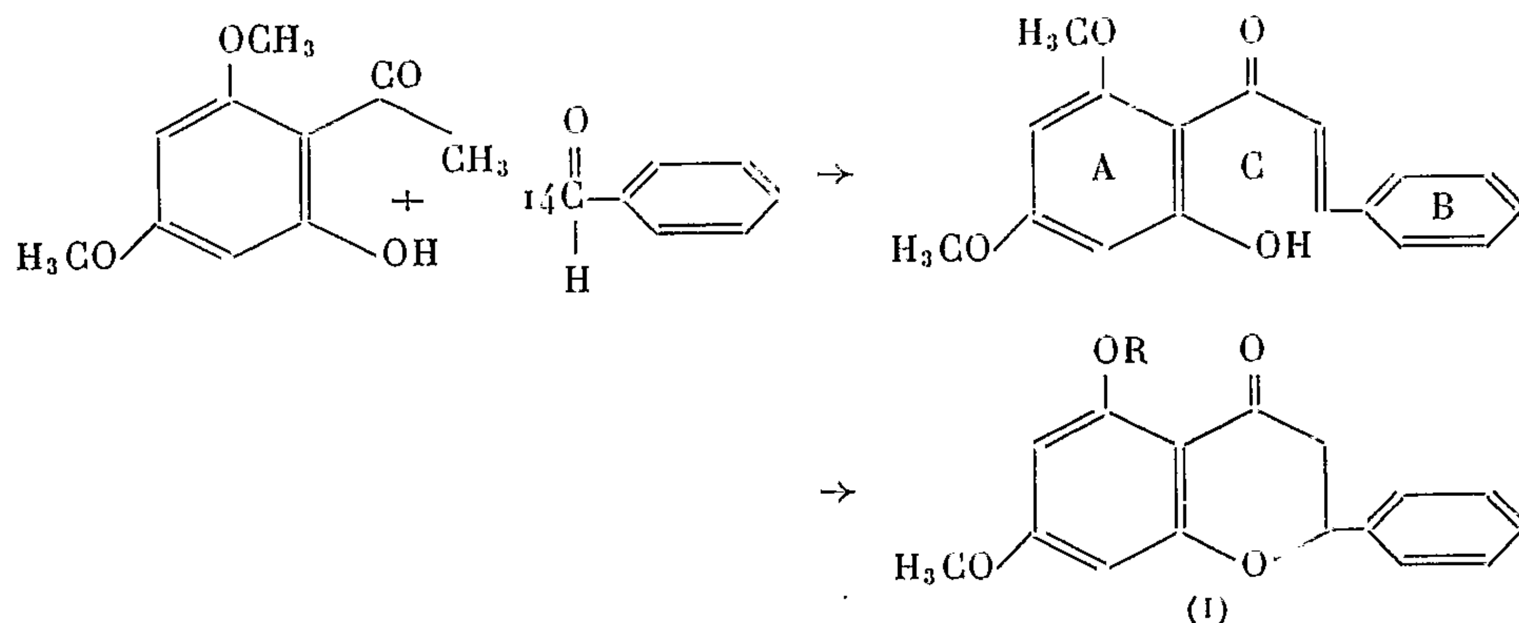
(4) Maitte, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 499.

(*Université Catholique de l'Ouest, Angers.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode permettant de préparer des flavones marquées au carbone* 14. Note (*) de MM. **Daniel Brulé** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Marcel Delépine.

La diméthoxy-5.7 flavanone obtenue par cyclisation de la chalcone correspondante, peut être bromée sélectivement en position 3 par le perbromure de triméthylphénylammonium. Par perte d'acide bromhydrique, le dérivé halogéné se transforme soit en tectochrysine, soit en chrysine, soit en diméthyl-5.7 chrysine, suivant les conditions expérimentales mises en œuvre.

Dans le cadre de nos recherches sur la biogenèse et le métabolisme des flavones chez le merisier, nous avons été amenés à mettre au point des techniques de préparation permettant d'accéder à des molécules renfermant un atome de $^{14}C$ en position 2 de l'édifice benzopyronique. La méthode dite des « condensations thermiques » préconisée par l'un de nous en collaboration avec D. Pillon (1), J. Massicot (2) et R. Teoule (3) ne peut malheureusement pas être utilisée dans ce but. En effet, cette méthode nécessite la synthèse préalable d'esters aroylacétiques difficiles à marquer par le $^{14}C$. A la suite de plusieurs essais préliminaires infructueux, nous avons finalement retenu la voie suivante, consistant à préparer tout d'abord des hydroxychalcones, puis à les cycliser en flavanones, précurseurs des flavones. Exemple :




Une telle façon de procéder nous semblait d'autant plus indiquée que la préparation des chalcones est une opération classique, facile à réaliser, et que l'aldéhyde benzoïque $C_6H_5{}^{14}CHO$ peut être soumis à la condensation sous forme de son dérivé bisulfitique bien cristallisé, comme l'ont montré A. Ville et ses collaborateurs à propos de la synthèse de l'acide cinnamique $^{14}C$ (4). Les seuls problèmes non encore résolus concernent :

*a.* la cyclisation des chalcones et

*b.* la déshydrogénation des flavanones en flavones.

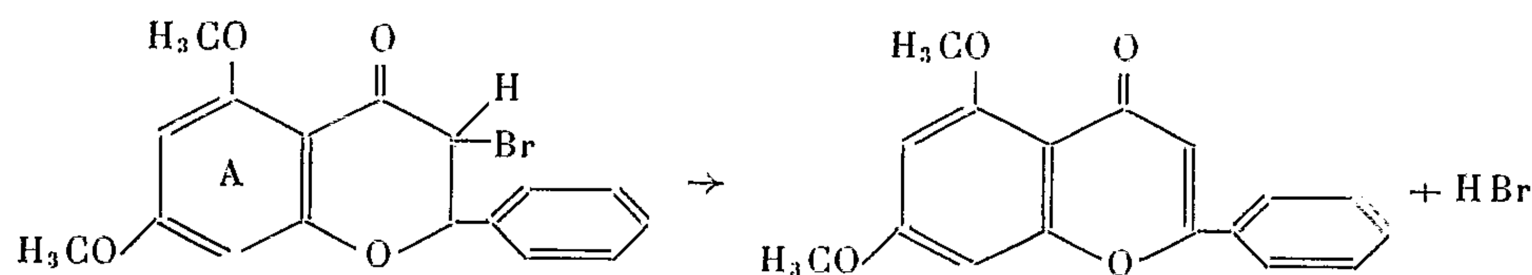
La technique préconisée par Kostanecki (5) en vue de la fermeture de l'hétérocycle benzopyronique est loin d'être générale, et les résultats

obtenus dépendent de la nature et de la place des substituants fixés sur les noyaux A et B et sur le pseudocycle C. Dans le cas particulier qui nous intéresse, l'emploi de deux réactifs nous a donné entière satisfaction :

1° le chlorhydrate de pyridine qui provoque une déméthylation partielle en position 5 avec formation de dihydro-2.3 tectochrysine ([13]) (I : R = H);

2° l'acide acétique, qui conduit à la diméthyl-5.7 dihydrochrysine (I : R = $CH_3$).

La transformation directe [Nadkarni et Wheeler ([6])] de chalcone en flavone par action de $SeO_2$ ne nous a pas permis d'obtenir un rendement suffisant pour pouvoir être retenue. En ce qui concerne la déshydrogénation de la flavanone, le procédé au palladium, préconisé par J. Massicot ([7]) est souvent très utile, mais pour la synthèse de composés radioactifs le rendement en produit final laisse également à désirer. Divers auteurs ([8]), ([9]) ont essayé de bromer le $CH_2$ voisin de la fonction cétonique, en vue d'aboutir aux flavones par enlèvement d'acide bromhydrique au dérivé halogéné en 3 :




Malheureusement la présence sur le noyau A de groupements méthoxylés était jusqu'ici un empêchement majeur dans ce cas, car les réactifs classiques de bromuration (brome ou bromo-succinimide), attaquant de préférence, les positions activées par ces groupements, aboutissaient systématiquement à des dérivés bromés non seulement en 3, mais également sur le cycle benzénique méthoxylé. Ce problème de bromuration sélective du groupement —CO—$CH_2$ en —CO—CH—Br a néanmoins pu être résolu en fin de compte grâce à l'emploi du réactif de Jacques et M^lle Marquet ([10]) (perbromure de triméthylphénylammonium) qui permet justement d'éviter la bromuration nucléaire, comme l'ont montré ces auteurs à propos de recherches dans d'autres séries de la chimie organique ([11]).

La bromo-3 diméthoxy-5.7 flavanone a pu être ainsi obtenue très aisément, puis transformée, soit en tectochrysine, soit en chrysine, soit encore en diméthyl-5.7 chrysine selon les conditions expérimentales mises en œuvre.

Partie expérimentale. — *Diméthoxy-5.7 flavanone*, $C_{17}H_{16}O_4$. — 100 mg d'hydroxy-2′ méthoxy-4′.6′ chalcone sont chauffés au bain-marie pendant 6 h dans un mélange de 2 ml d'acide acétique et de 1 ml d'eau. Après traitement par l'eau et recristallisation dans l'éthanol, le rendement est de 60 %; F 145°.

*Dihydrotectochrysine* ou hydroxy-5 méthoxy-7 flavanone, $C_{16}H_{14}O_4$. — 200 mg d'hydroxy-2′ diméthoxy-4′.6′ chalcone sont chauffés 2 h à 155°

en présence de 2 g de chlorhydrate de pyridine. Le précipité obtenu par dilution dans l'eau à froid est recristallisé dans l'éthanol. Le rendement est de 10 %.

*Dihydrochrysine* ou dihydroxy-5.7 flavanone, $C_{15}H_{12}O_4$, s'obtient dans les mêmes conditions que le composé précédent, mais en chauffant à 180° au lieu de 155°. Le rendement est de 30 % après recristallisation dans l'alcool dilué. F 201°.

*Bromo-3 diméthoxy-5-7 flavanone*, $C_{17}H_{15}O_4Br$. — Un mélange de 200 mg de diméthoxy-5.7 flavanone et de 261 mg de perbromure de triméthylphénylammonium et de 2 ml de tétrahydrofuranne est abandonné une nuit à la température ordinaire, puis dilué dans de l'eau et extrait au chloroforme. Le résidu d'évaporation du chloroforme est recristallisé dans l'éthanol. Calculé %, C 56,10; H 4,13; trouvé %, C 55,33; H 4,17.

Les écarts de l'analyse sont dus à l'instabilité du produit qui se décompose au cours de la purification. Il perd une molécule d'acide bromhydrique dès la température ordinaire. Chauffé à 100° pendant 1 h il se transforme en tectochrysine (Rdt 20 %) par déméthylation partielle en position 5. Par action de la pyridine bouillante il aboutit à la diméthoxy-5.7 flavone (Rdt 80 %); enfin le chlorhydrate de pyridine à 180° provoque la déméthylation totale avec formation de chrysine (dihydroxy-5.7 flavone) (Rdt 60 %).

La structure de tous les composés ainsi obtenus a été vérifiée par leur spectre ultraviolet, leur point de fusion et l'épreuve du non-abaissement du point de fusion par mélange avec des échantillons authentiques.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

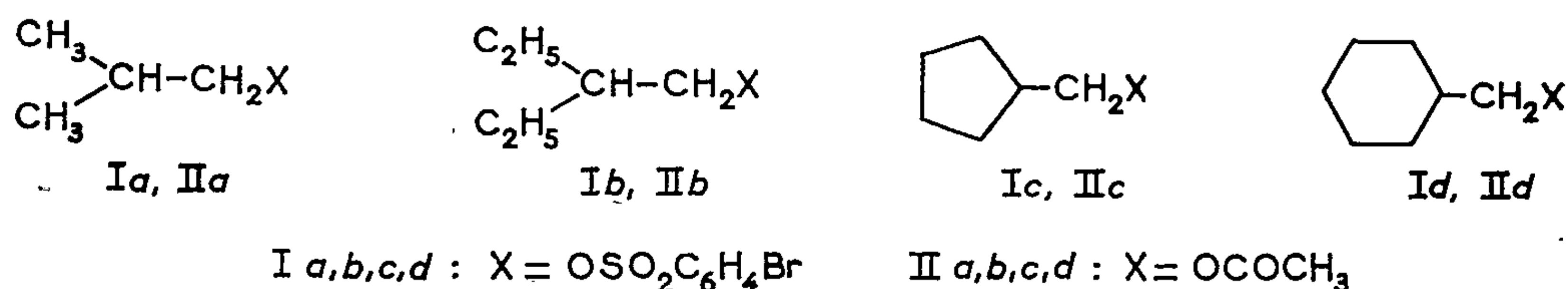
(1) C. MENTZER et D. PILLON, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 444.
(2) D. PILLON et J. MASSICOT, *Bull. Soc. Chim.*, 21, 1954, p. 26-29.
(3) R. TÉOULE, J. CHOPIN et C. MENTZER, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 854.
(4) A. VILLE, PH. COMTE, G. ZWINGELSTEIN et J. FAVRE-BONVIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1352.
(5) V. KOSTANECKI, V. LAMPE et J. TAMBOR, *Ber.*, 37, 1904, p. 2097.
(6) D. R. NADKARNI et T. S. WHEELER, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1320-1322.
(7) J. MASSICOT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 94.
(8) MARIE BREGER et V. KOSTANECKI, *Ber.*, 38, 1905, p. 931.
(9) BANNERGEE et SESHADRI, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 36 A, 1952, p. 134-140.
(10) Mlle A. MARQUET et J. JACQUES, *Tétrahédron*, 1959, p. 24.
(11) J. JACQUES et Mlle A. MARQUET, Communication à la Société Chimique de France, séance du 23 octobre 1959.
(12) J. CHOPIN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2300.
(13) Les avantages de ce réactif avaient été découverts d'une façon indépendante par J. Chopin au Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Lyon (12).

*(Muséum d'Histoire naturelle, 63, rue de Buffon, Paris.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Produits formés lors de l'acétolyse des p-bromobenzènesulfonates de cyclopentylméthyle et de cyclohexylméthyle.* Note (*) de Mme **Geneviève Le Ny**, présentée par M. Marcel Delépine.

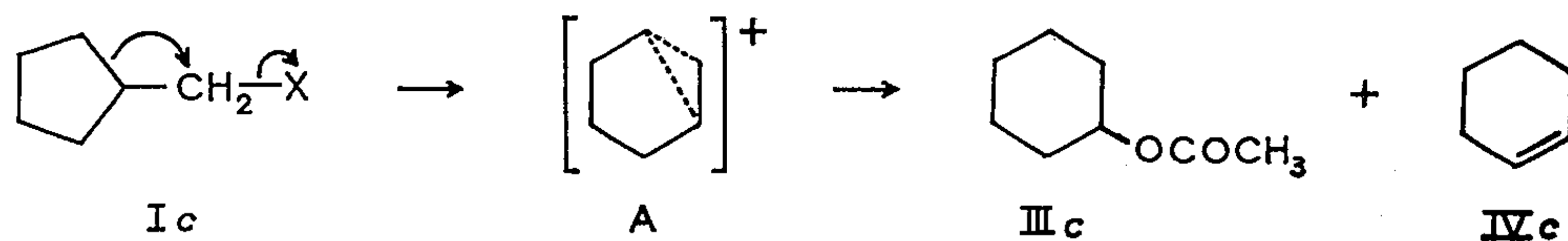
L'analyse des produits d'acétolyse des *p*-bromobenzènesulfonates d'isobutyle, d'éthyl-2 butyle, de cyclopentylméthyle et de cyclohexylméthyle, a permis de vérifier que la vitesse de réaction accrue du composé cyclopentanique, observée antérieurement, est due à la formation intermédiaire d'un ion ponté.

Dans un précédent Mémoire nous comparions les vitesses d'acétolyse à 80° de deux *p*-bromobenzènesulfonates aliphatiques (I*a* et I*b*) et de deux *p*-bromobenzènesulfonates cyclaniques (I*c* et I*d*) ([1]).




Nous constations que le composé cyclopentanique (I*c*) réagit cinq fois plus rapidement que le composé aliphatique (I*a*), et six fois plus rapidement que le composé cyclohexanique (I*d*).

Cet accroissement de réactivité du composé (I*c*), par rapport au composé (I*d*), ne peut pas être attribué à des effets stériques ou polaires particuliers ([1]), ([2]). Mais il devient explicable si l'on admet que ces deux composés réagissent par deux mécanismes réactionnels différents ([1]) : un mécanisme *concerté*, donnant intermédiairement l'ion ponté (A), pour le composé (I*c*) :




et un mécanisme ayant un certain caractère *bimoléculaire* pour le composé (I*d*) ([3]).

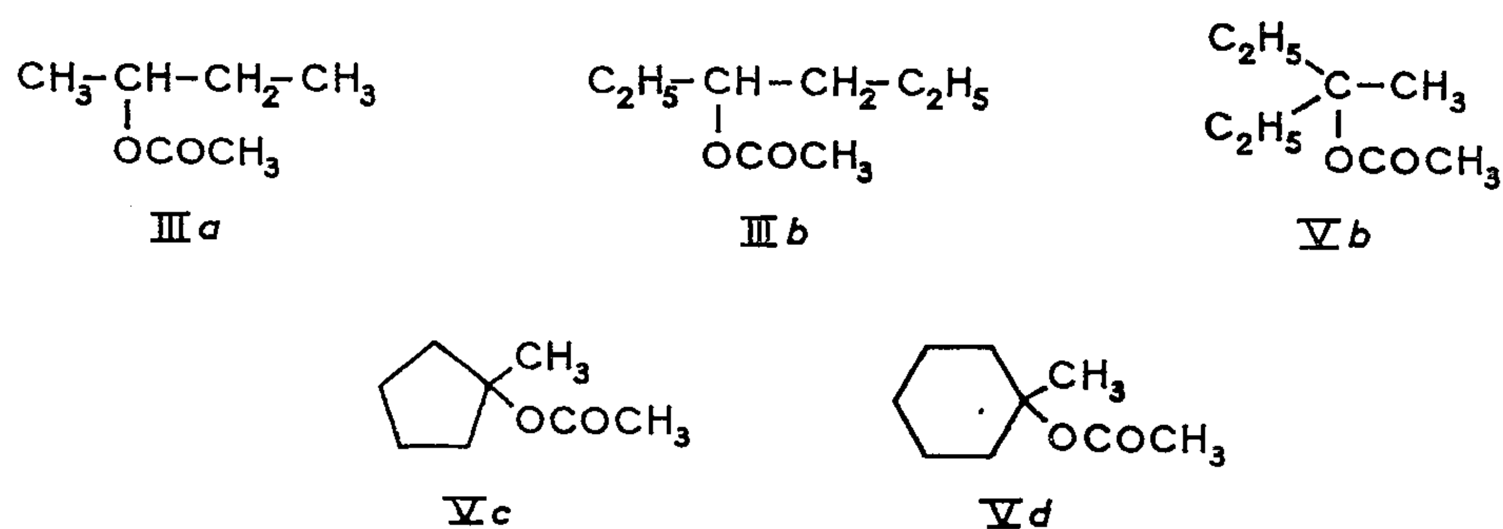
Ces mécanismes non seulement impliquent des vitesses de réaction différentes, mais peuvent également conduire à la formation de produits différents ([1]). On s'attendrait en effet à ce que l'acétolyse du composé (I*c*) conduise surtout à des produits résultant d'une extension de cycle, l'acétate de cyclohexyle (III*c*), et le cyclohexène (IV*c*), et à ce que, par contre, l'acétolyse du composé (I*d*) conduise surtout à des produits non transposés, l'acétate de cyclohexylméthyle (II*d*) et le méthylène cyclohexane.

Nous avons analysé les produits formés lors de l'acétolyse des quatre

*p*-bromobenzènesulfonates (I*a*-*d*), et nous avons obtenu les résultats suivants :

1° le composé aliphatique (I*a*) donne 32 % d'acétate primaire (II*a*), 32 % d'acétate tertiaire, moins de 1 % d'acétate transposé (III*a*) et des oléfines. Il a été vérifié que l'acétate de tertiobutyle est stable dans les conditions de l'expérience;

2° l'acétolyse du composé (I*b*) conduit à 37 % d'acétate primaire (II*b*), et à moins de 1 % d'acétate transposé (III*b*); 2 % seulement d'acétate tertiaire (V*b*) sont décelés dans les produits de la réaction. Cet acétate tertiaire se transforme dans les conditions de l'expérience en oléfines que nous n'avons pas identifiées;




3° 86 % de produits *résultant d'une extension de cycle* se forment lors de l'acétolyse du composé cyclopentanique (I*c*) [71 % de cyclohexène (IV*c*) et 15 % d'acétate de cyclohexyle (III*c*)] pour 9 % seulement d'acétate non transposé (II*c*);

4° au contraire 58 % d'acétate *non transposé* (II*d*) ont été trouvés dans les produits d'acétolyse du composé cyclohexanique (I*d*) alors qu'il n'y a pas trace d'acétate de cycloheptyle ni de cycloheptène.

Dans le cas des deux composés cycliques le reste du produit est constitué par un très faible pourcentage d'acétates tertiaires (V*c*) et (V*d*), et par des oléfines endocycliques, le méthylcyclopentène et le méthylcyclohexène [5]. Nous avons constaté que les acétates tertiaires (V*c*) et (V*d*) ainsi que les oléfines exocycliques (le méthylène cyclopentane et le méthylène cyclohexane) sont instables dans les conditions de l'expérience. L'acétate (V*c*) et le méthylène cyclopentane se transforment en méthylcyclopentène; l'acétate (V*d*) et le méthylène cyclohexane donnent du méthylcyclohexène. Les autres acétates et oléfines sont stables.

*En conclusion* nous pouvons dire que les résultats analytiques concordent avec les résultats cinétiques et apportent une confirmation supplémentaire à l'hypothèse de l'existence d'un mécanisme concerté lors de l'acétolyse du *p*-bromobenzènesulfonate de cyclopentylméthyle.

*Partie expérimentale.* — 0,015 mol de *p*-bromobenzènesulfonate est dissoute dans 50 ml d'acide acétique anhydre contenant environ 0,017 mol

d'acétate de sodium. Après chauffage en ampoule à 80° pendant dix demi-temps de réaction [par exemple 45 jours pour le composé (I*a*)], le mélange réactionnel est neutralisé par la lessive de soude puis épuisé à l'éther. Après distillation de l'éther, les produits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse, en comparant avec des mélanges de produits purs aussi proches que possible du mélange réactionnel.

Les acétates ont été analysés sur une colonne contenant de la brique imbibée avec 18 % de polyester LAC 446 ([6a]). Les oléfines ont été étudiées sur une colonne contenant de la célite imbibée avec 30 % d'UCON 50 HB660 ([6b]) saturé en $AgNO_3$.

Afin de déterminer si les différents produits de la réaction sont stables, des mélanges connus d'acétates et d'oléfines ont été chauffés dans les mêmes conditions de concentration et de température. Neutralisés puis épuisés, ces mélanges ont été étudiés comme les autres.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) H. Felkin et G. Le Ny, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1169.

(2) G. Le Ny et H. Felkin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2021.

(3) L'acétolyse du méthanesulfonate de cyclohexylméthyle possède aussi, selon toute vraisemblance, un certain caractère bimoléculaire (4).

(4) R. S. Bly et H. L. Dryden, *Chem. and Ind.*, 1959, p. 1287.

(5) Contrairement à ce que nous avons observé pour le *p*-bromobenzènesulfonate (I*d*), R. S. Bly et H. L. Dryden (4) n'ont pas trouvé de méthylcyclohexène lors de l'acétolyse du méthanesulfonate de cyclohexylméthyle.

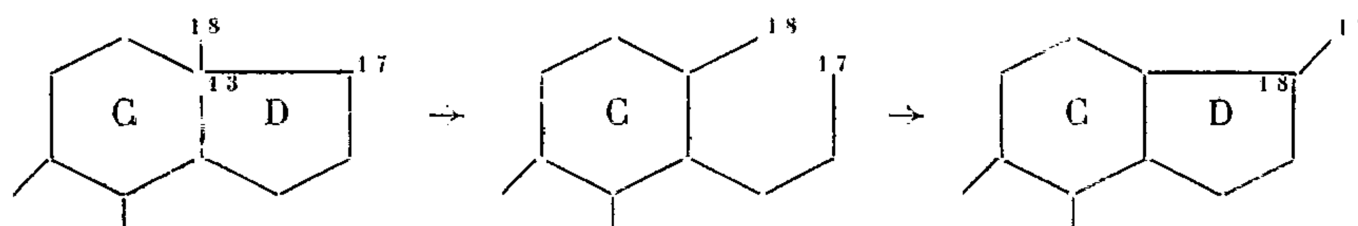
(6) *a*. Cambridge Industries, U. S. A.; *b*. Union Carbide, U. S. A.

(*C. N. R. S.*, 25, *boulevard Saint-Jacques, Paris*, 14e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Principe d'accès aux 18-nor-corticostéroïdes. La 18-nor-cortisone.* Note (*) de MM. **Léon Velluz**, **Gaston Amiard**, **René Heymès** et **Bernard Goffinet**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Alors que la structure hexagonale du noyau A des stéroïdes permet une expulsion relativement facile du méthyle angulaire 19, la nature pentagonale du cycle D n'autorise plus une élimination de même type, portant sur le méthyle 18. Aussi ne connaît-on, à côté de nombreux dérivés 19-nor ([1]), aucun corticostéroïde de la série 18-nor.

Nous avons accédé à plusieurs 18-nor-corticostéroïdes, notamment à la 18-nor-cortisone (XXIII), en faisant disparaître la nature angulaire du méthyle 18, sans le déplacer, par un double jeu d'ouverture et de cyclisation qui intègre le carbone 18 dans le cycle D et repousse le carbone 17 dans la chaîne adjacente.




1. L'ouverture, selon Wendler ([2]), du 3α-hydroxy 11.17-dioxo (5β)-androstane I fournit, par l'intermédiaire d'une lactone II, un acide insaturé III, dont la double liaison transmet au méthyle 18 l'activation de la cétone en 11. Cette activation autorise la cyclisation de l'ester IV en une structure 18-nor D-homostéroïde V. Pour rendre stéréospécifique l'hydrogénation de la double liaison 12-13 et ne former que le dérivé CD trans, nous avons dû préalablement attaquer l'énol 17 par le borohydrure (V → VI → VII → VIII → IX). La jonction CD trans du 3α-acétoxy 11.17-dioxo 18-nor D-homo (5β, 13β, 14α)-androstane IX est confirmée par les valeurs de la dispersion rotatoire.

2. L'introduction du futur carbone 21 sous forme de réactif de Grignard est sélective en 17 mais non stéréospécifique, par la disparition de l'effet directeur du méthyle angulaire. Le mélange d'épimères peut être séparé après oxydation en 3. On accède sans isolement, par l'intermédiaire d'un dérivé chloré unique, à l'éthylénique nécessaire à la régression du cycle D-homo (IX → X → XI → XII → XIII). Par ozonolyse et recyclisation alcaline (XIII → XIV → XV), on obtient le 3.11.20-trioxo 18-nor (5β)-pregna 16-ène, dont la configuration naturelle est encore confirmée par la dispersion rotatoire.

3. La mise en place des fonctions cortisoniques marquantes est ensuite achevée selon les voies classiques, à savoir :

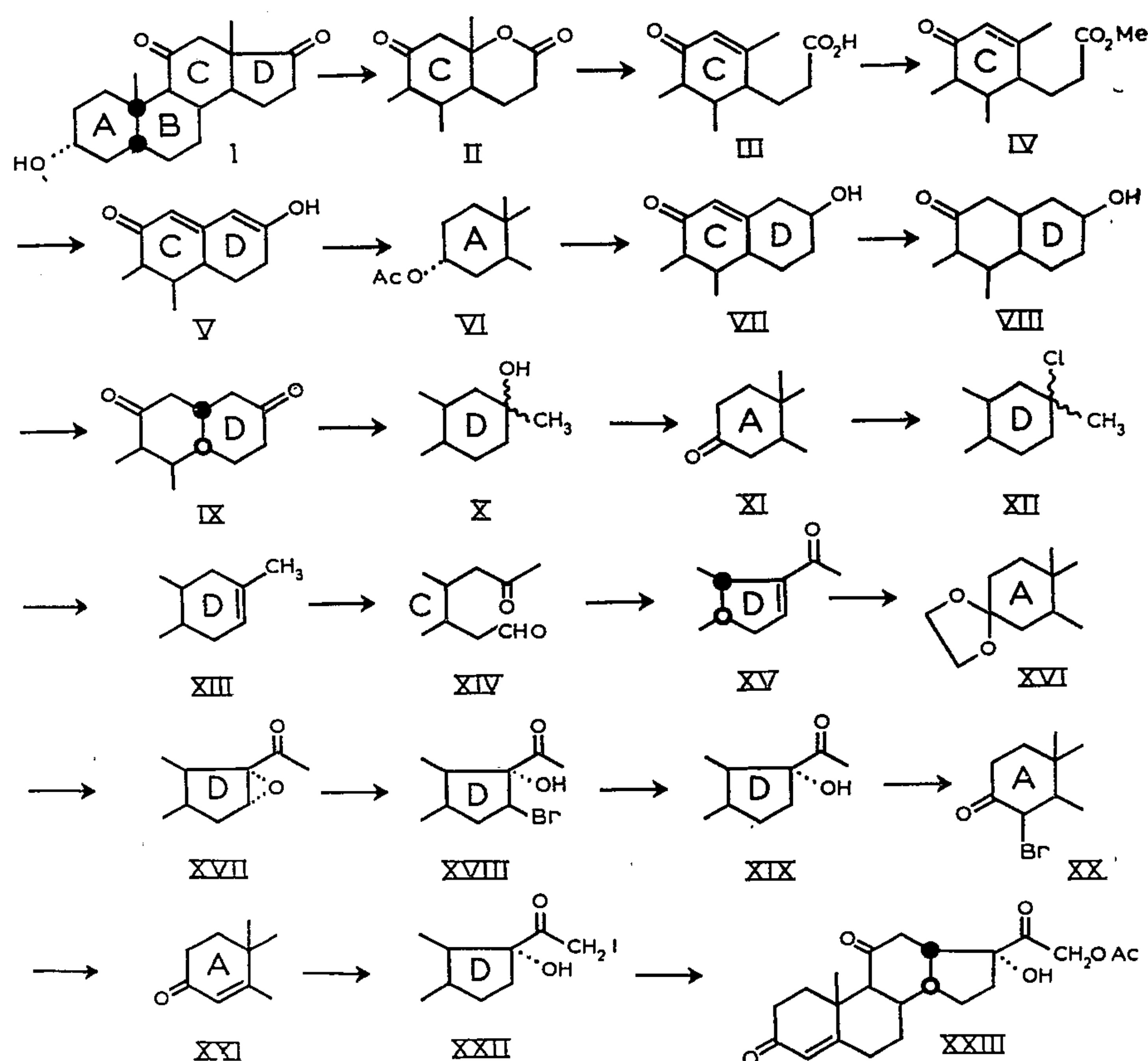
— l'hydroxyle en 17 par époxydation de la double liaison conjuguée et réduction de la bromhydrine d'ouverture (XV → XVI → XVII → XVIII → XIX);

— la double liaison 4-5 par bromuration et débromhydratation (XIX → XX → XXI);

— l'acétoxyle en 21 par ioduration et acétolyse (XXI → XXII → XXIII).

| Produit n° | Désignation. | Formule. | F (°C). | $[\alpha]_D$ (°). | Spectre ultraviolet. |
|---|---|---|---|---|---|
| IV...... | 3α-Hydroxy 11-oxo 13.17-séco (5β)-androsta 12-ène 17-oate de méthyle | $C_{20}H_{30}O_4$ | 113 | —37,5 ($CHCl_3$) | - |
| V....... | 3α.17-Dihydroxy 11-oxo 18-nor D-homo (5β)-androsta 12.17 (17α)-diène | $C_{19}H_{26}O_3$ | 252 | +158 (EtOH) | λ = 318 mμ, ε = 23 800 (EtOH) |
| VI...... | 3α-Acétoxy 17-hydroxy 11-oxo 18-nor D-homo (5β)-androsta 12.17 (17α)-diène | $C_{21}H_{28}O_4$ | 180-182 | +153 (EtOH) | - |
| IX...... | 3α-Acétoxy 11.17-dioxo 18-nor D-homo (5β, 13β, 14α)-androstane | $C_{21}H_{30}O_4$ | 151 | + 43 (EtOH) | - |
| XII..... | 17ξ-Méthyl 17ξ-chloro 3.11-dioxo 18-nor D-homo (5β)-androstane | $C_{20}H_{29}O_2Cl$ | 148 | + 18 ($CHCl_3$) | - |
| XIII.... | 17-Méthyl 3.11-dioxo 18-nor D-homo (5β)-androsta 16-ène | $C_{20}H_{28}O_2$ | 120 | — 60 ($CHCl_3$) | - |
| XV..... | 3.11.20-Trioxo 18-nor (5β)-pregna 16-ène | $C_{20}H_{26}O_3$ | 175 | + 97 ($CHCl_3$) | λ = 236 mμ, ε = 9 500 (EtOH) |
| XVI.... | 3.3-Éthylène dioxy 11.20-dioxo 18-nor (5β)-pregna 16-ène | $C_{22}H_{30}O_4$ | 200 | + 77 ($CHCl_3$) | - |
| XVII.... | 16α.17α-Époxy 3.3-éthylène dioxy 11.20-dioxo 18-nor (5β)-pregnane | $C_{22}H_{30}O_5$ | 170 | +105 ($CHCl_3$) | - |
| XVIII... | 16β-Bromo 17α-hydroxy 3.11.20-trioxo 18-nor (5β)-pregnane | $C_{20}H_{27}O_4Br$ | 190-192 | + 36 ($CHCl_3$) | - |
| XIX.... | 17α-Hydroxy 3.11.20-trioxo 18-nor (5β)-pregnane | $C_{20}H_{28}O_4$ | 142-144 | — 10 ($CHCl_3$) | - |
| XXI.... | 17α-Hydroxy 3.11.20-trioxo 18-nor pregna 4-ène | $C_{20}H_{26}O_4$ | 190 | +137 ($CHCl_3$) | λ = 239 mμ, ε = 15 100 (EtOH) |
| XXIII... | 17α-Hydroxy 21-acétoxy 3.11.20-trioxo 18-nor pregna 4-ène ou acétate de 18-nor cortisone | $C_{22}H_{28}O_6$ | 212-214 | +172 ($CHCl_3$) | λ = 238 mμ, ε = 15 800 (EtOH) |

Les caractéristiques des principaux intermédiaires obtenus sont réunies dans le tableau ci-devant.




L'incrément de la rotation moléculaire dû à la suppression du méthyle 18 de la cortisone (— 193°) est comparable à celui qu'on a déjà observé dans le cas de la progestérone (— 199°) (3). L'orientation β de la chaîne cétolique se trouve ainsi établie (4).

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) Bohumil Pelc, *Chem. Listy*, 53, 1959, p. 1032.

(2) N. L. Wendler, D. Taub et H. L. Slates, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3559.

(3) R. Anliker, M. Müller, M. Perelman, J. Wohlfahrt et H. Heusser, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1071.

(4) Les résultats de l'étude biologique feront l'objet d'un Mémoire séparé.

GÉOLOGIE. — *Nouvelles données sur la « Dorsale calcaire » du Rif (Maroc).* Note de M. **Maurice Mattauer**, présentée par M. Paul Fallot.

On sait que la « Dorsale calcaire » correspond à une très nette unité stratigraphique et structurale qui, dans le Rif interne, se situe entre la « zone paléozoïque » et la « zone marno-schisteuse » (Crétacé, Tertiaire) plus externe.

Alors que le tronçon situé entre Ceuta et Tétouan n'avait été parcouru que rapidement ([5]), celui situé entre Tétouan et Punta Pescadores avait été minutieusement cartographié au 1/50 000$^e$ par P. Fallot ([3]); plus à l'Est les Bokoyas avaient été levées au 1/100 000$^e$ ([1]). A la suite de tournées effectuées dans ces régions, nous avons eu l'occasion de faire quelques observations qui nous ont amené à formuler de nouvelles hypothèses.

1. *Massif des Bokoyas.* — M. Blumenthal considérait ([1]) que les affleurements primaires de ce massif formaient toujours le soubassement du Trias et du Jurassique charrié. Le Paléozoïque de la région d'Alhucemas ainsi que celui de l'oued Bades constituent en réalité deux immenses klippes qui reposent sur le Jurassique ou sur sa couverture oligocène. Si la klippe d'Alhucemas a été replissée en un synclinal assez simple, celle de l'oued Bades correspond à un faux synclinal encapuchonné au front de Bokoyas. Du Permien rouge et localement du gypse triasique jalonnent la base ou les contacts internes de ces lambeaux. On retrouve au Peñon de Velez une klippe analogue aux précédentes. Il existe donc dans les Bokoyas une nouvelle nappe à matériel paléozoïque qui s'étend sur 40 km et dont le déplacement minimum mesurable atteint 8 km.

2. *Chaîne du Haouz.* — Les données qu'on possédait sur ce tronçon de la « Dorsale » compris entre Ceuta et Tétouan, où l'on rencontre du Primaire recouvert par du Secondaire, supportant lui-même du Tertiaire, portaient à croire qu'il s'agissait d'autochtone et si divers auteurs avaient envisagé l'hypothèse du charriage ils n'avaient jamais pu apporter aucun argument, ni aucune interprétation convaincante des faits ([4]). Or, à la suite d'observations nouvelles faites en compagnie d'Y. Milliard, je peux proposer l'hypothèse suivante : le Haouz correspond à un empilement de nappes venues de l'Est dont les contacts anormaux de base ont été redressés jusqu'à la verticale par des mouvements postérieurs et qui se présentent donc souvent comme des têtes plongeantes. Plusieurs constatations sont à la base de cette interprétation :

*a.* Il est impossible de considérer que le Secondaire du Haouz constitue la couverture normale du Primaire sous-jacent. Entre les deux terrains on rencontre en effet très souvent un liséré d'Oligocène qui démontre la situation anormale du Secondaire. Cette anomalie n'est en outre pas locale mais générale, puisque sur les quelques 40 km de contacts, plus de

la moitié est jalonnée d'Oligocène (ailleurs on constate presque toujours que malgré l'absence d'Oligocène, le contact est mécanique). Les affleurements d'Oligocène les plus nets se trouvent dans le tronçon compris entre Souk el Tleta et Aalouja; en $x = 507{,}9$, $y = 709{,}8$ (coord. carte 1/50 000e U. S. A.), on peut voir de l'Oligocène sub-horizontal et transgressif sur le Primaire recouvert par une série secondaire renversée. Le Secondaire du Haouz est donc la plupart du temps nettement charrié sur le Primaire sous-jacent.

*b.* L'ensemble charrié du Haouz n'est pas de structure simple; il se résoud en effet en un empilement d'unités calcaires (Trias, Lias, Jurassique) séparées par des dépressions oligocènes qui permettent d'en localiser les contacts anormaux de base. Ceux-ci ont le plus souvent été redressés jusqu'à la verticale par des mouvements postérieurs de sorte que les nappes ont fréquemment l'allure de « têtes plongeantes ».

La plus nette d'entre elles se trouve à la Hafa Dohor qui correspond à un faux synclinal pincé à cœur triasique et liasique et à flancs crétacés et lutétiens dont la charnière est visible en $x = 508$, $y = 708{,}5$. Le djebel Fahies, qui est constitué par un faux synclinal déversé affectant une série renversée, est une autre « tête plongeante », mais la plus nette d'entre elles est sans conteste celle du célèbre djebel Musa.

Ajoutons que ces têtes plongeantes impliquent nécessairement des déplacements d'Est en Ouest, c'est-à-dire de même sens que ceux qui ont récemment été mis en évidence dans le domaine plus externe ([2]).

Il faut enfin souligner que cette nouvelle interprétation du Haouz oblige à elle seule à changer l'interprétation tectonique du Primaire sous-jacent; les contacts anormaux à pendage ouest connus depuis Schmidt-Thomé dans ce Primaire ne peuvent plus correspondre à un écaillage résultant d'une poussée venue de l'Ouest; ils ne peuvent correspondre qu'à des bases de nappes à matériel paléozoïque venues de l'Est et redressées par des mouvements postérieurs.

3. *Entre Tétouan et Punta Pescadores.* — On considérait jusqu'à présent que la moitié de ce tronçon de la Dorsale était autochtone. Cette interprétation n'allait cependant pas sans inconvénient en raison de la très nette opposition de faciès existant entre cet autochtone et les faciès schisteux plus externes; et c'est pour expliquer cette opposition qu'on en était arrivé à la notion théorique de parautochtone. On peut à notre avis aller beaucoup plus loin et considérer la plupart des unités réputées autochtones ou para-autochtones comme charriées au même titre que celles qui les surmontent. Cette interprétation ne présente aucun inconvénient si on les considère comme des têtes plongeantes de nappe du même type que celles du Haouz.

C'est en particulier le cas pour l'important massif du Lexchab qui, avec sa terminaison méridionale qui repose sur l'Oligocène, ne peut être qu'une nappe analogue à celle de Chaouen, sous laquelle elle s'enfile.

L'interprétation en « têtes plongeantes » doit également être appliquée à la zone d'accidents qui s'allonge entre les nappes de Chaouen et du Lexchab à l'Ouest et la simple unité structurale anticlinale (autochtone relatif) du Tazaot à l'Est. On y rencontre en général des contacts anormaux très redressés ou plongeant vers le Sud-Ouest; or comme on voit ces contacts anormaux passer progressivement de l'horizontale (où ils correspondent à des bases de nappe) à la verticale, il s'agit de contacts anormaux redressés par des mouvements postérieurs et non de cassures dues à un rétro-écaillage. Cette interprétation qui avait déjà été envisagée par P. Fallot (3) est d'autant plus probable qu'on peut effectivement observer, au Bab Tizi Mareix ($x = 536$, $y = 638{,}3$; carte U. S. A.) une tête plongeante et que le massif plus méridional, supposé autochtone, du djebel Agorod est lui-même charrié sur de l'Oligocène.

Ajoutons que les lambeaux jurassiques à *Arnioceras* qu'on supposait percer diapiriquement le flysch de l'extrémité sud du Lexchab (gisement du kilomètre 21) appartiennent, eux aussi, à des lambeaux de nappe reposant sur la Dorsale et d'autant plus nettement charriés qu'il s'y associe un flysch crétacé qui ne peut être qu' « ultra ». Terminons ce rapide tour d'horizon en soulignant que les mêmes interprétations peuvent être étendues jusqu'aux massifs jurassiques de la région de Punta Pescadores.

*Conclusion.* — La plupart des unités de la Dorsale peuvent donc être considérées comme charriées (le doute ne subsistant plus que pour quelques bombements d'autochtone « relatif »), l'une des caractéristiques essentielles de ces charriages étant leur style en tête plongeante. Envisager la chaîne du Haouz comme un pays de nappes oblige à reconsidérer le problème de la courbure de l'arc rifain et du raccord avec les cordillères bétiques; cela conduit en outre à poser le problème du rapport de ces deux très importantes unités rifo-telliennes que sont la « Dorsale calcaire » et la « zone paléozoïque » plus interne; on ne peut en effet plus considérer que le Paléozoïque est simplement charrié sur le Secondaire de la Dorsale puisque, dans le Haouz, c'est la disposition inverse qui se rencontre.

(1) M. Blumenthal, *Bol. Inst. Geol. y Min. España*, 14, 1937.
(2) M. Durand Delga et M. Mattauer, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2364.
(3) P. Fallot, *Notes Mém. Serv. Géol. Maroc*, Rabat, n° 40, 1936.
(4) P. Fallot, *Geotekt. Symposium*, H. Stille, 1956.
(5) A. Martin, M. Blumenthal et P. Fallot, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 1936, p. 659-735.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur l'aimantation de laves miocènes d'Auvergne.* Note (*) de M. **Alexandre Roche**, présentée par M. Charles Maurain.

On a exécuté dans le Cantal et en Limagne l'étude de coulées datées du Miocène supérieur. Les directions d'aimantation trouvées sont voisines et s'écartent notablement de celles de formations plus récentes, comme de celles, plus anciennes, de l'Oligocène. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus par d'autres chercheurs pour des laves japonaises de la même époque.

Les formations volcaniques du Miocène supérieur paraissent être assez nombreuses en Auvergne ([1]), mais un petit nombre seulement ont été datées avec assez de certitude à l'aide de critères stratigraphiques. Parmi ces formations, nous avons pu effectuer des prélèvements d'échantillons orientés dans deux coulées de basalte (puy Courny, Leycenac) et une coulée de trachyandésite (Saint-Cernin) du Sud-Ouest du Cantal ([2]), et dans deux coulées de basalte de Limagne (puy de Var, table supérieure; plateau de Pardines) ([1]).

Les trois formations du Cantal présentent une aimantation naturelle de sens normal, les deux coulées de Limagne une aimantation naturelle de sens inverse.

L'étude au laboratoire de ces échantillons a comporté l'observation de l'évolution de l'aimantation après retournement dans le champ terrestre ([3]) pendant des temps de durées variables, allant jusqu'à un an (Pardines) et la désaimantation d'une partie des échantillons par chauffages à températures progressivement croissantes ([4]).

Les échantillons cantaliens sont tous stables, ceux du puy Courny présentant une valeur remarquablement élevée (environ 20) du rapport de l'aimantation rémanente à l'aimantation induite. Les échantillons du puy de Var sont les uns stables, les autres instables. Les échantillons de Pardines sont tous légèrement instables. Les valeurs retenues correspondent dans les deux premiers cas à la moyenne, pour chaque formation, des aimantations naturelles des échantillons stables, dans le dernier cas (Pardines) à la moyenne des aimantations résiduelles après retournement dans le champ terrestre et chauffages à température de 300°. Elles sont les suivantes :

| Formation. | Inclinaison. | Déclinaison. | |
|---|---|---|---|
| Puy Courny | + 37° | 30° Ouest | |
| Leycenac | + 47 | 21 » | |
| Saint-Cernin | + 39 | 40 » | |
| Puy de Var | — 44 | 19 » | + 180° |
| Pardines | — 26 | 28 » | + 180° |

Pour toutes les formations la direction d'aimantation est caractérisée par une forte déclinaison occidentale et une inclinaison faible. Nous n'avons

jusqu'à présent jamais rencontré de valeurs aussi faibles de l'inclinaison dans les formations du Pliocène ou du Quaternaire, ni dans les formations de l'Oligocène.

Si l'on effectue le calcul de la direction de l'axe du dipôle géocentrique qui donnerait aux lieux considérés une aimantation de direction équivalente à la moyenne des directions observées dans le Cantal et en Limagne, on trouve pour coordonnées du point où l'axe de ce dipôle rencontre la surface terrestre dans l'hémisphère Nord :

| | Latitude. | Longitude. |
|---|---|---|
| Cantal........ | 57° Nord | 119° Ouest |
| Limagne...... | 57 » | 133 » |

Dans une Communication récente [5], T. Nagata et ses collaborateurs donnent les résultats d'une étude paléomagnétique de diverses formations volcaniques miocènes au Japon.

Ils trouvent pour ces formations des aimantations de sens normal ou inverse dont les directions s'écartent toujours notablement de la direction du champ terrestre actuel, et calculent pour la direction du dipôle géocentrique correspondant les coordonnées suivantes :

| | Latitude. | Longitude. |
|---|---|---|
| Miocène supérieur ou moyen..... | 68° Nord | 152° Ouest |
| Miocène inférieur............... | 59 » | 113 » |

Se basant sur l'hypothèse que le champ magnétique en Europe aurait eu constamment au Miocène une direction très voisine de celle correspondant à l'action d'un dipôle géocentrique dont l'axe aurait été confondu avec l'axe actuel de rotation de la Terre, ils interprètent l'écart observé au Japon comme significatif d'une dérive de l'archipel japonais relativement au continent eurasiatique depuis le Miocène.

En fait, l'accord de leurs observations avec celles que nous avons faites indépendamment en Auvergne ne laisse subsister aucune base paléomagnétique à l'hypothèse d'une dérive.

Par contre, cet accord, s'ajoutant à celui que nous avions noté antérieurement pour le Quaternaire ancien [6], est compatible avec l'idée que la partie principale du champ terrestre a pu être à certaines époques du passé assimilable au champ produit par un dipôle géocentrique dont l'axe s'écartait notablement de l'axe actuel de rotation de la Terre.

Les variations de direction de l'axe de ce dipôle paraissant avoir été éventuellement considérables en des temps relativement courts à l'échelle géologique, il semble qu'il faille de ce seul point de vue, et indépendamment d'autres réserves, garder beaucoup de prudence quant à l'interprétation en termes de déformations horizontales de l'écorce, des divergences entre les résultats paléomagnétiques obtenus à partir de formations situées dans des régions différentes, et dont l'âge relatif est souvent incertain.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) J. JUNG, *Mém. Carte Géol. Fr.*, 1946.

(2) M. BOULE, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, 2, n° 76, 1900, p. 28-35.

(3) E. THELLIER, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 876.

(4) E. THELLIER, *J. Phys. Rad.*, 12, n° 3, 1951, p. 214.

(5) *Proc. Japan Acad.*, 35, n° 7, 1959, p. 378-383.

(6) A. ROCHE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3364.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Concentration de l'ozone au niveau du sol à la terre Adélie.* Note de M<sup>me</sup> **Arlette Vassy** et M. **Ali Rouhani**, présentée par M. André Danjon.

Résultats d'une année de mesures à la station française de l'Antarctique pendant l'Année Géophysique Internationale. On observe un maximum principal d'août à novembre et deux maximums secondaires, l'un en mars, l'autre en juin.

Du 15 février 1958 au 15 janvier 1959, des mesures de la concentration de l'ozone au niveau du sol ont été effectuées, avec la collaboration de M. Philippe Jeulin, à la base Dumont d'Urville (latitude 66° 40′ S, longitude 140° 01′ E) avec un ozonomètre chimique enregistreur (1).

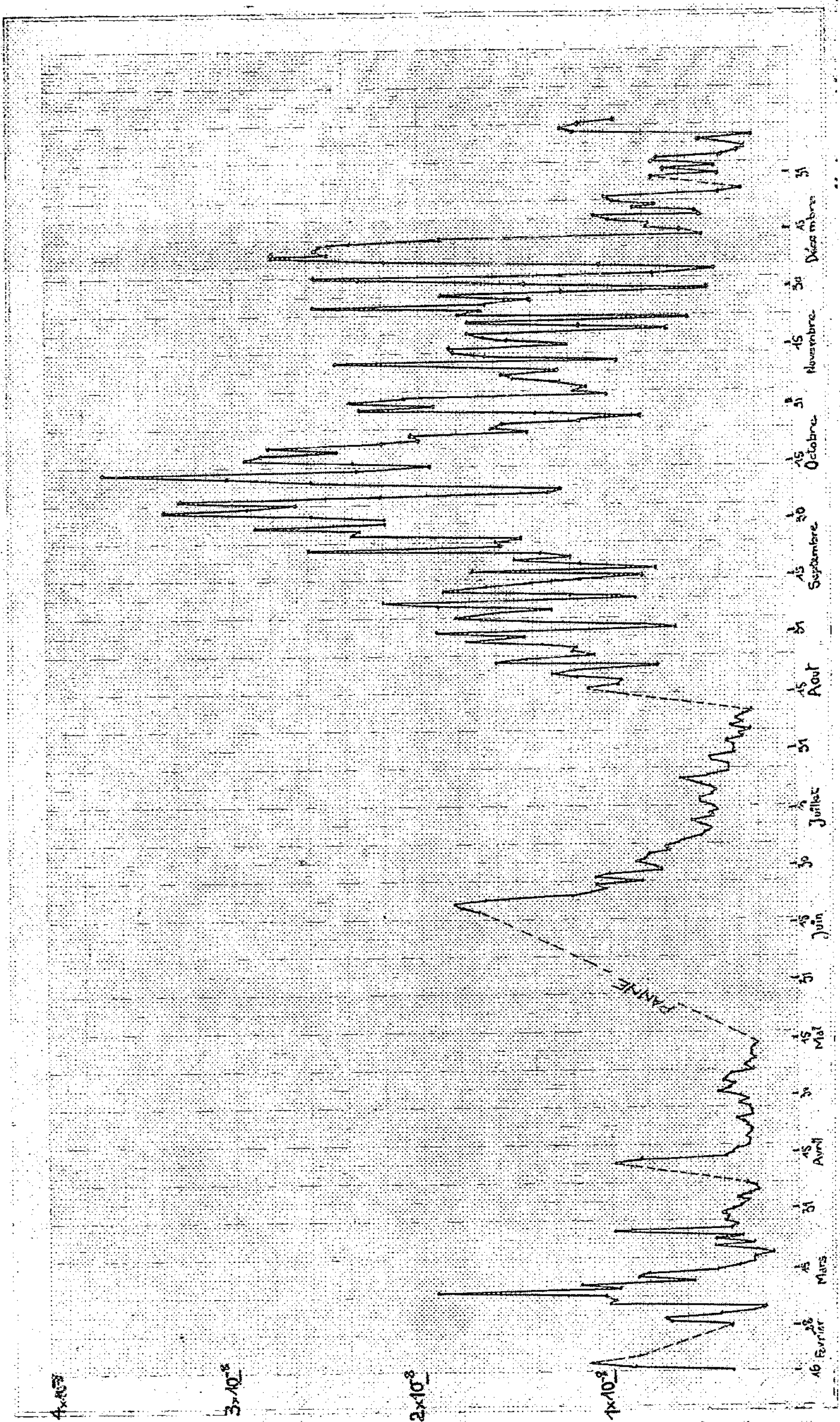
Les enregistrements obtenus ont permis de tracer la variation, sous forme de courbes hebdomadaires à raison d'un point toutes les demi-heure environ, de la concentration en volumes. A partir de ces courbes, et par une méthode planimétrique, on a déterminé la valeur moyenne pour chaque jour, la moyenne portant sur les 24 h de la journée. Les valeurs ainsi obtenues nous ont permis de tracer la courbe de la variation annuelle; ces valeurs sont beaucoup plus représentatives de la quantité d'ozone présente que les valeurs horaires qui sont susceptibles de varier largement à chaque saute de vent; elles sont portées sur la figure ci-dessous.

La courbe montre le très important maximum de printemps qui débute vers le 15 août assez brutalement puisque le 11 août, nous avons encore une valeur moyenne de $0{,}24.10^{-8}$; malheureusement l'appareil a été arrêté pour reformer les électrodes entre le 11 et le 16 août. Ce maximum se prolonge jusqu'en décembre et se termine assez brutalement également. Toutefois, nous devons noter un maximum secondaire dans la première quinzaine de mars 1958, assez important puisqu'on atteint presque $2.10^{-8}$, et un autre plus faible mais plus long au mois de juin 1958, c'est-à-dire au solstice d'hiver en pleine période du minimum annuel.

Notons qu'un maximum secondaire en juin 1958 a également été observé à la station antarctique anglaise de Halley Bay (75° 31′ S, 26° 37′ W) et que le maximum principal a été observé à la station de Little America (78° 11′ S, 162° 10′ W) d'avril à août 1957, en pleine nuit polaire, ceci concernant toujours les mesures au niveau du sol (2).

Revenant aux valeurs observées à la base française, notons que la journée la plus riche en ozone est le 12 octobre 1958 avec une valeur moyenne de $3{,}70.10^{-8}$; la plus pauvre se trouve être le 19 mars avec $0{,}14.10^{-8}$

Si maintenant nous examinons les mesures effectives, c'est-à-dire les valeurs approximativement horaires, qui mettent en évidence des varia-


1×10⁻⁸
2×10⁻⁸
3×10⁻⁸
4×10⁻⁸
Février
Mars
Avril
Mai
PANNE
Juin
Juillet
Août
Septembre
Octobre
Novembre
Décembre

tions rapides dues à des circonstances très locales, nous voyons que les valeurs maximales et minimales sont $0,10.10^{-8}$ le 5 mars à 03 h 45 m et à 13 h 56 m T. U. et $6,0.10^{-8}$ les 2, 6 et 12 octobre respectivement vers 10-12 h, 09 h 35 m et 07-08 h. Ces valeurs, sont comprises à l'intérieur de l'intervalle des valeurs extrêmes observées au Val Joyeux [1]; il est vrai qu'au Val Joyeux les mesures portaient sur quatre années.

Contrairement aux observations du Val Joyeux, les mesures faites à la Terre Adélie, par vent faible, ne présentent pas de valeurs anormalement petites.

(1) A. VASSY, *Geofisica pura appl.*, 39, 1958, p. 164.
(2) *Symposium sur l'ozone*, Oxford, 1959 (sous presse).

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Un comportement inattendu de la raie rouge du ciel nocturne près de l'équateur.* Note (*) de M. **Armand Delsemme** et Mme **Delphine Delsemme**, présentée par M. Pol Swings.

La raie rouge du ciel nocturne a été observée pendant 17 mois, dans une station située au voisinage de l'équateur. Un renforcement considérable de son intensité a très souvent été constaté vers minuit, surtout dans la période de novembre à mai. Le mécanisme de ce phénomène nouveau reste à élucider.

Le doublet rouge de longueurs d'onde 6 300-6 364 Å de l'oxygène interdit constitue une des raies les plus caractéristiques du spectre d'émission du ciel nocturne. Ses variations d'intensité au cours de la nuit ont été observées dans les régions tempérées, par de nombreux auteurs ([1]) à ([6]). Leur description indique d'abord une décroissance d'intensité post-crépusculaire durant plusieurs heures. Les intensités zénithales descendent de 300 ou 200 mégaquanta/cm$^2$/s à des valeurs inférieures à 100. Cette décroissance se termine par un palier d'intensité faible, en général inférieur à 100 mégaquanta/cm$^2$/s, couvrant les heures du milieu de la nuit. En fin de nuit, on observe une augmentation de l'intensité, jusqu'à des valeurs comprises entre 100 et 200 mégaquanta/cm$^2$/s.

Plusieurs auteurs ont tenté d'élucider le mécanisme de ces fluctuations ([6]) à ([9]). Il semble que le comportement des intensités au cours de la première moitié de la nuit, s'explique bien dans l'hypothèse de la recombinaison électronique de la couche ionosphérique $F_2$. Les atomes d'oxygène excités par ce mécanisme reviennent vers leur état normal en émettant le doublet rouge. Le mécanisme de la phase d'intensité croissante en fin de nuit n'a pas encore été établi d'une manière certaine.

Les résultats précédents ne concernent bien entendu, que les régions tempérées du globe. Peu d'observations du ciel nocturne ont jamais été faites près de l'équateur. Le comportement de la raie rouge n'y a jamais été suivi.

La station de Lwiro de l'Observatoire de l'Institut pour la Recherche Scientifique en Afrique Centrale (I. R. S. A. C.) est située pratiquement sur l'équateur (2° Sud géographique; 4° Sud magnétique). A l'occasion de l'Année Géophysique Internationale, nous avons pu y effectuer des observations de la raie rouge de l'oxygène, de décembre 1957 à avril 1959. A cause de la grande nébulosité existant en permanence dans toute la ceinture équatoriale, nous n'avons pu observer que pendant 465 h, réparties sur ces 17 mois. Le photomètre utilisé est du type décrit par Baillet ([10]) et employé par Barbier en Haute-Provence et à Tamanrasset. Il comporte notamment deux filtres, l'un étroit et l'autre large, centrés tous deux sur la région 6 300 Å. Le filtre large étant plus influencé par l'intensité des

bandes de OH couvrant cette région que le filtre étroit, des relations linéaires permettent d'isoler dans l'intensité totale enregistrée, la part qui revient au doublet de [OI] et celle qui est attribuable à OH.

L'intensité de [OI] ainsi calculée, a ensuite été corrigée de l'influence du continuum d'émission que la largeur spectrale des filtres utilisés ne peut éliminer. Pour ce faire, le continuum a été observé au moyen d'un troisième filtre centré sur 5 260 Å, c'est-à-dire dans une région spectrale où les émissions discrètes sont très faibles. La corrélation statistique qui existait entre les intensités du continuum et de [OI] a été attribuée exclusivement à la partie du continuum qui polluait [OI], et a pu ainsi en être retranchée.

Les résultats finaux de ces réductions ont laissé subsister un comportement nouveau des intensités de [OI].

En effet, au phénomène signalé aux latitudes élevées, un renforcement considérable se superpose très souvent dans les 3 ou 4 h du milieu de la nuit. Un maximum d'intensité se dessine ainsi vers minuit, dépassant souvent 600 mégaquanta/cm$^2$/s. Une diminution de la fréquence de ce type d'activité a été observée de juin à novembre, mois pendant lesquels il est usuel d'observer des variations des intensités en tous points comparables à celles des latitudes élevées. Par contre, une recrudescence de cette activité a semblé exister de décembre à mai, avec un maximum mensuel dépassant en général 800 mégaquanta/cm$^2$/s. Dans cette période, il n'était pas rare de constater que vers minuit, le ciel entier possédait une faible coloration rouge, perceptible à l'œil nu, comparable comme aspect apparent aux aurores polaires rouges sans structure parfois visibles aux latitudes de 40 à 50°.

Il faut rapprocher de nos observations les résultats publiés par Barbier (6), (11) concernant la station de Tamanrasset (23° Nord), pendant l'Année Géophysique Internationale. Il y décrit un phénomène quelque peu analogue, qui apparaît surtout pendant les mois d'hiver, et dont l'ampleur est cependant beaucoup plus faible (intensité du maximum entre 300 et 400 mégaquanta/cm$^2$/s). Il est donc probable que les anomalies observées à Tamanrasset ne sont que le reflet du comportement équatorial que nous avons mis en évidence.

Nous nous trouvons donc, semble-t-il, en présence d'un phénomène entièrement nouveau, sans doute caractéristique des régions équatoriales, et dont le mécanisme reste à élucider. La comparaison avec les résultats obtenus en divers points du globe à l'occasion de l'Année Géophysique Internationale, permettra, pensons-nous, de préciser la nature géophysique de ce phénomène.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) C. T. ELVEY et A. H. FARNSWORTH, *Ap. J.*, 96, 1942, p. 451.

(2) P. Abadie, A. Vassy et E. Vassy, *Ann. Géoph.*, 1, 1945, p. 189.
(3) J. Dufay et Tcheng Mao-Lin, *Ann. Géoph.*, 2, 1946, p. 189.
(4) R. Robley, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2120.
(5) F. E. Roach, *Ann. Géoph.*, 11, 1955, p. 214.
(6) D. Barbier, *Ann. Géoph.*, 15, 1959, p. 179.
(7) M. J. Seaton, *Ann. Géoph.*, 11, 1955, p. 232.
(8) M. Nicolet, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 633.
(9) J. Chamberlain, *Ap. J.*, 127, 1958, p. 54.
(10) A. Baillet, *Revue d'Optique*, 34, 1955, p. 361.
(11) D. Barbier, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1559.

*(Observatoire de l'Institut pour la Recherche Scientifique en Afrique Centrale, Congo Belge.)*

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Histogénèse du mésophylle de la* Scabiosa ukranica *L.* Note (*) de M. **Christian Fuchs**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les assises cellulaires composant le mésophylle de la *Scabiosa ukranica* L. sont issues d'une cellule dite initiale. Les assises sous-épidermiques sont formées par les divisions périclines de cette cellule; les assises internes ont deux origines : soit les divisions obliques d'une cellule interne produite par la cellule initiale, soit les divisions périclines des assises sous-épidermiques.

L'édification du limbe est due à une croissance marginale qui débute, sans que cette corrélation soit précise, quand le primordium a 250 μ de haut. Cette croissance s'observe en coupe transversale par l'activité de cellules méristématiques correspondant au début de la courbure de la face adaxiale du primordium; elle apparaît en premier lieu à la base du primordium et s'étend dans le sens basifuge, mais n'atteindra le sommet de la jeune feuille que lorsque celle-ci aura achevé sa croissance apicale.

L'activité d'une file longitudinale de cellules sous-épidermiques le long des bords du jeune limbe détermine la croissance marginale. Toutes ces cellules sont fortement méristématiques, les nucléoles dépassent 2 μ, les chloroplastes sont nombreux et les vacuoles de petites tailles. Les divisions observables dans cette région ont été relevées et les mitoses ayant des positions et des orientations identiques ont été groupées. Ce procédé, qui a déjà permis l'étude évolutive de l'anneau initial, a mis en évidence les filiations cellulaires transversales qui, se répétant sur toute la hauteur de la feuille, formeront le mésophylle.

Le fonctionnement de ces cellules est le suivant : une cellule initiale A se divise péricIinalement (*fig.* 1 et 7) produisant une cellule fille $A_1$ qui devient cellule mère de l'assise sous-épidermique ventrale (c'est le cas représenté figure 1) ou de l'assise sous-épidermique dorsale et une cellule fille $A_2$. Cette cellule $A_2$ se divise anticlinalement (*fig.* 2 et 6) pour former les cellules $B_1$ et $B_2$. La cellule $B_1$, cellule mère interne, produit par des divisions obliques (*fig.* 3 et 4) les assises médianes dans lesquelles se différencieront les faisceaux et qui évolueront en parenchymes palissadique ou lacuneux. La cellule $B_2$ devient cellule initiale et prend le même rôle que la cellule A. Deux assises sous-épidermiques et deux assises internes se forment ainsi. Le fonctionnement de ce groupe de cellules est sujet à variations. Ainsi, la cellule initiale est située parfois non plus à l'extrême bord du limbe, mais sur le côté abaxial; la cellule sous-épidermique ventrale résultant de la division anticline se trouve alors déportée à l'extrémité du limbe; c'est ainsi que dans la feuille adulte le mésophylle est généralement bordé de parenchyme palissadique. De même, la direction des divisions de la cellule mère interne $B_1$ est variable : chez les jeunes feuilles elle est

souvent oblique ou presque péricline, quelquefois anticline; quand les feuilles sont plus âgées, elle est nettement péricline, produisant les assises sous-épidermiques dorsales et ventrales, ou oblique, participant ainsi à la formation des assises internes. La croissance marginale cesse quand le limbe a environ 1000 μ de large; la feuille a alors 3 500 μ de hauteur.

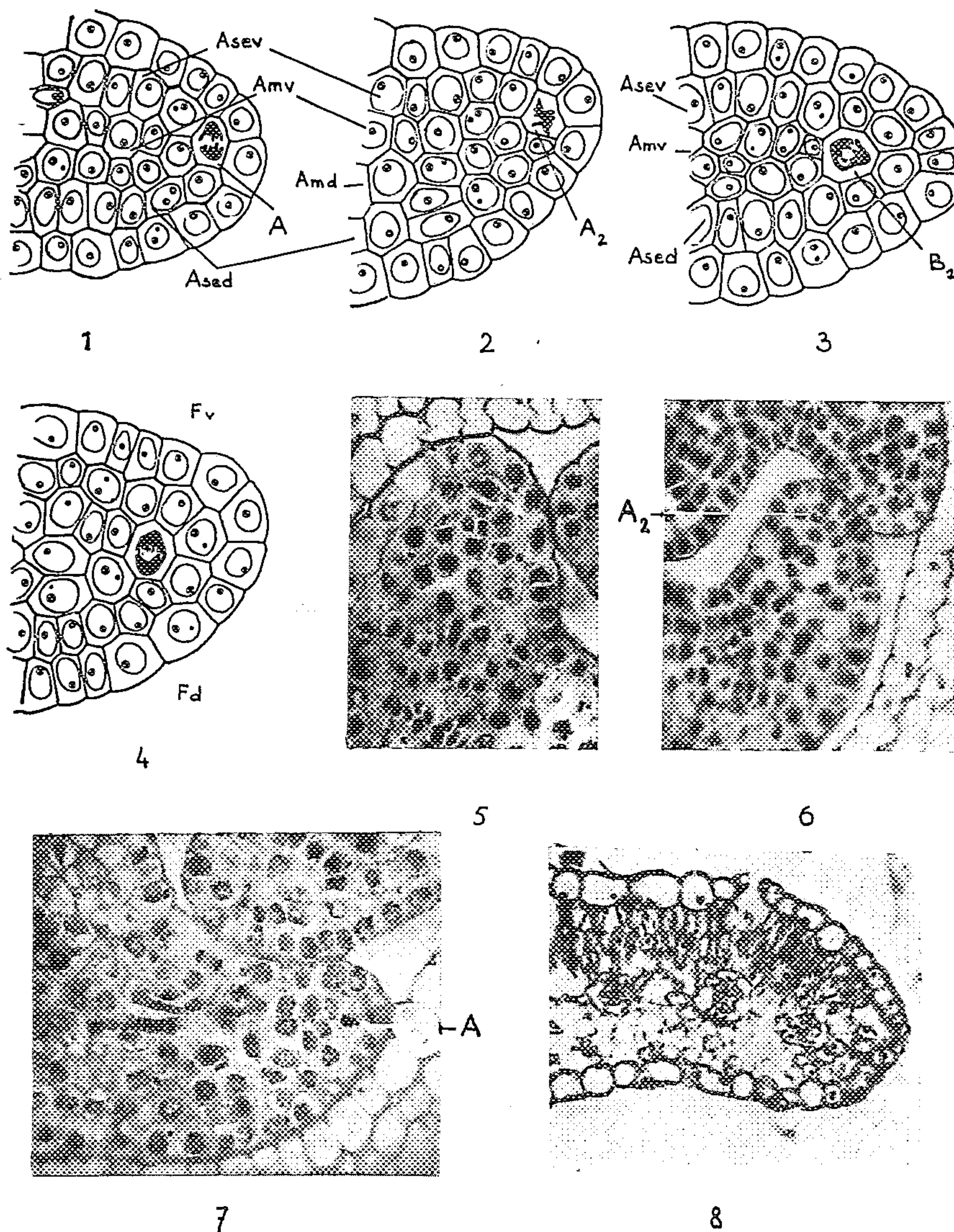



Fig. 1 à 7. — Coupes transversales de jeunes feuilles montrant l'édification du limbe à partir d'une cellule initiale.

Fig. 1, 2, 6 et 7. — Divisions périclines et anticlines de la cellule initiale.

Fig. 3 et 4. — Divisions obliques de la cellule mère interne.

Fig. 8. — Coupe transversale d'une feuille adulte.

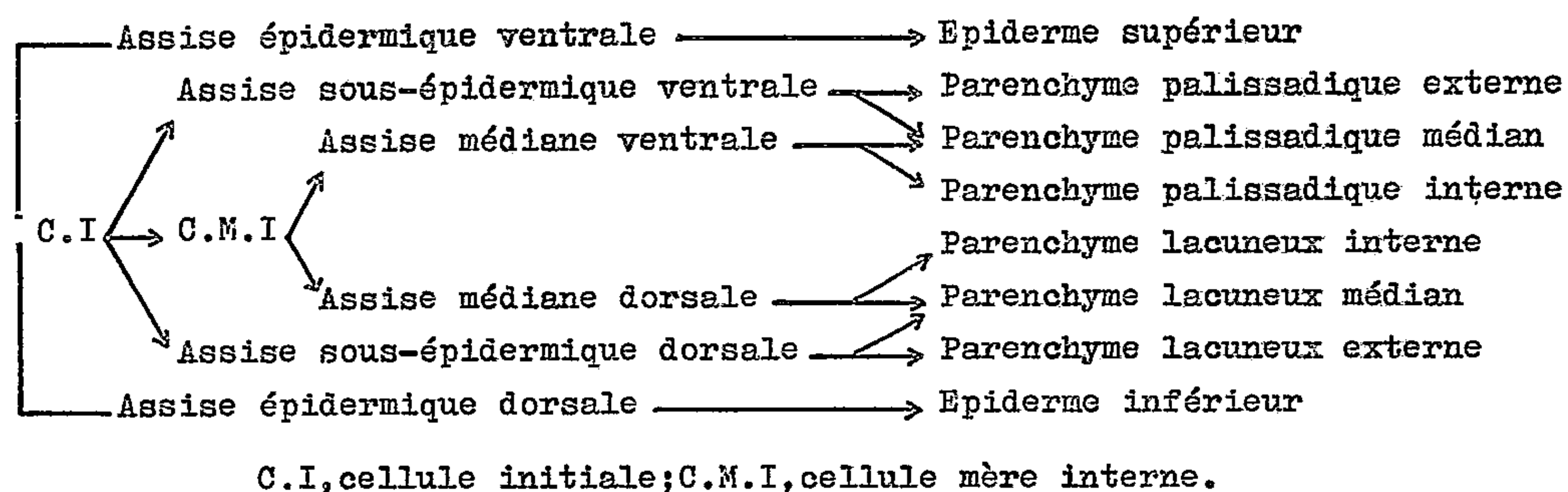
Fd, face dorsale; Fv, face ventrale; Asev, assise sous-épidermique ventrale; Ased, assise sous-épidermique dorsale; Amv, assise médiane ventrale; Amd, assise médiane dorsale.

L'assise sous-épidermique ventrale conserve longtemps son caractère méristématique; elle subit très rapidement de fréquentes divisions anticlines (*fig.* 5) qui tendront à accroître la largeur de la feuille; des divisions périclines participent, avec la production cellulaire de la cellule mère interne, à la formation de l'assise médiane ventrale qui formera à son tour et de la même manière l'assise ventrale interne. De telles divisions ne sont plus localisées à l'extrémité du limbe, mais à travers tout le mésophylle; elles cessent tardivement quand la feuille a 1 cm de hauteur environ. Ces cellules évolueront en parenchyme palissadique et acquerront progressivement leurs dimensions définitives dans la feuille adulte avec une hauteur de 24 μ.

Les assises sous-épidermiques dorsales produites par la croissance marginale se différencient plus rapidement; jusqu'à ce que la feuille ait atteint une hauteur de 3 mm, elles sont le siège de divisions périclines (*fig.* 2) et, plus généralement, obliques, qui formeront les assises médiane et interne dorsales. La différenciation du parenchyme lacuneux débute dans les trois assises dorsales quand la feuille a 1000 μ de haut; elle commence au voisinage de la partie abaxiale de la nervure centrale et gagne les extrémités du limbe sur toute la hauteur de la feuille. Simultanément les cellules s'accroissent; leur diamètre atteint 22-24 μ, elles perdent leur compacité et les espaces intercellulaires apparaissent.

Les cellules superficielles subissent de fréquentes divisions anticlines qui ne sont pas localisées, mais dispersées sur toute la surface du limbe, de telle sorte qu'il est impossible de distinguer une cellule initiale épidermique comme certains auteurs américains semblent le faire.

L'histogénèse du limbe de la *Scabiosa ukranica* L. peut être schématisée de la manière suivante :




C.I, cellule initiale; C.M.I, cellule mère interne.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

*(Laboratoire de Biologie végétale appliquée du Muséum National d'Histoire naturelle.)*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les mouvements spontanés des premières feuilles épicotylées de plantules de* Phaseolus *en conditions uniformes de lumière et de température.* Note (*) de M. **Antonin Tronchet**, Mme **Josette Tronchet** et M. **Michel Duparchy**, présentée par M. Raoul Combes.

Étude, au moyen de diagrammes, du mouvement d'oscillation dans le sens vertical et du mouvement de balancement dans le sens latéral affectant le limbe des premières feuilles épicotylées de *Phaseolus* en lumière et température constantes. Ces deux sortes de mouvements ont sensiblement même période mais sont nettement décalés dans le temps.

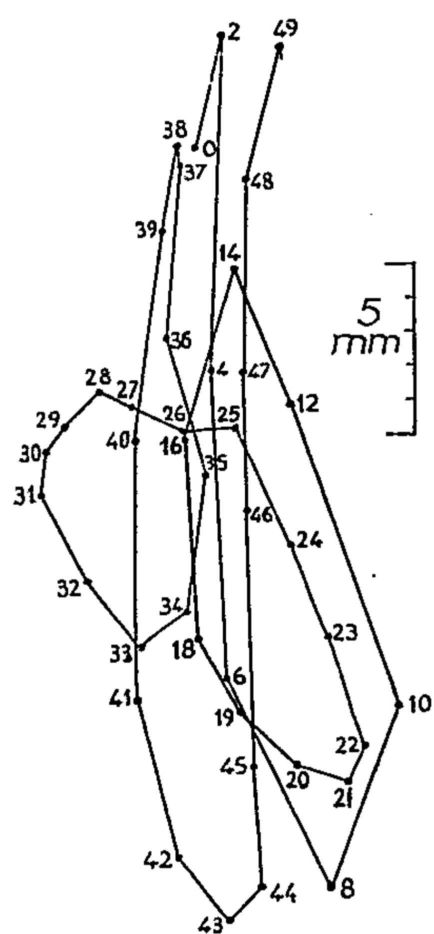
Les plantules de *Phaseolus vulgaris* (Haricot « extra-hâtif de juillet ») cultivées dès le semis sous éclairement constant (2 700 lx) fourni par quatre tubes « Phytor » (1) et à une température uniforme de 25 ± 1° C (2) présentent des mouvements foliaires rythmés à courte période dont la manifestation la plus apparente consiste en un abaissement et en un relèvement alternés du limbe. L'amplitude de ces oscillations est assez variable, mais leur périodicité présente une régularité remarquable qu'on peut facilement mettre en évidence par la méthode cinématographique (3). Ces mouvements ont été beaucoup moins étudiés que les oscillations foliaires à rythme journalier (4) et il nous paraît utile d'en donner une représentation précise.

Les deux graphiques ci-dessous se rapportent à l'une des deux premières feuilles épicotylées, qui sont opposées et simples, à limbe entier. Les mouvements de ce limbe s'effectuent grâce au jeu d'une articulation située au sommet du pétiole.

La figure 1 représente les déplacements du sommet du limbe relevés pendant 3 h 5 mn (à des intervalles de 5 mn) par projection orthogonale sur un plan vertical sensiblement perpendiculaire au plan de symétrie bilatérale de la feuille, les numéros portés sur la figure correspondant aux positions successives du sommet.

Il résulte d'abord de l'examen de ce graphique que l'amplitude du mouvement est nettement plus grande dans le sens de la hauteur que latéralement. L'extrémité du limbe décrit quatre courbes gauches de forme plus ou moins elliptique dont les grands axes tendent vers une direction verticale, leurs sommets successifs correspondant aux positions 2-8-14, 14-21-28, 28-33-38 et 38-43-49. La durée approximative de la période pour ces quatre oscillations consécutives est respectivement de 60, 70, 50 et 55 mn, soit en moyenne 59 mn. Les amplitudes maximales correspondantes (distances entre la position la plus élevée et la plus basse pour les quatre oscillations) sont approximativement de 25, 15,5, 7,5 et 25,5 mm. Il n'existe donc aucune relation apparente entre l'amplitude et la période, ce qui implique que la vitesse du déplacement se modifie dans une large

mesure aussi bien d'une oscillation à une autre que pendant une même oscillation. Le déplacement dans le sens latéral est beaucoup plus faible, de 3 à 5 mm en général (exceptionnellement 9,5 mm entre les positions 22 et 31). Il y a donc prédominance très nette de la composante verticale, ce qui explique l'impression donnée par la reproduction cinématographique où l'on voit le limbe s'élever et s'abaisser alternativement sur place, le déplacement latéral étant relativement trop faible pour apparaître très manifestement.



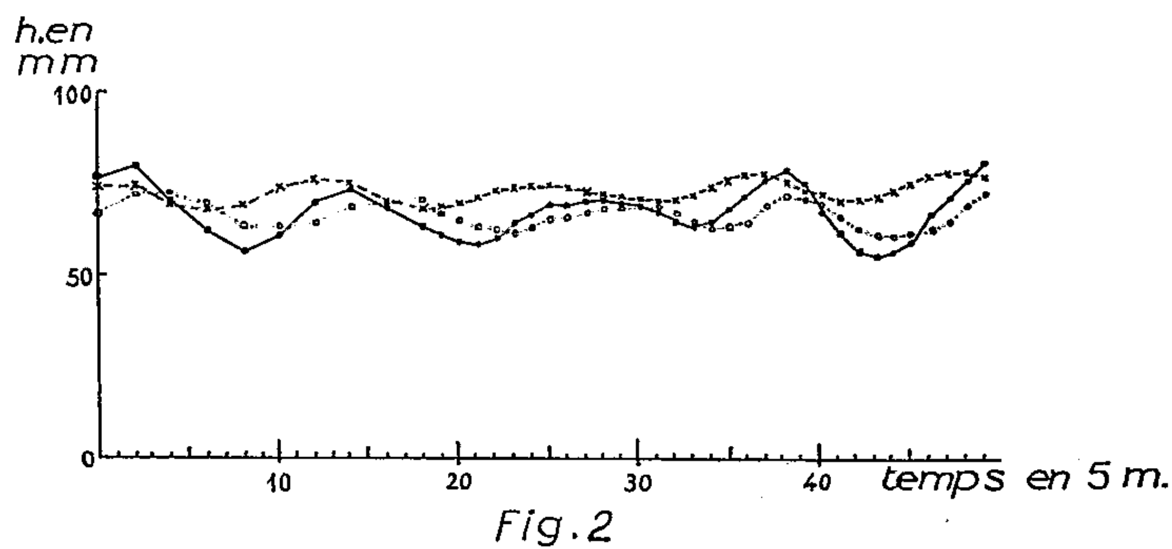




Fig. 1. — *Phaseolus vulgaris* (var. : extra-hâtif de juillet). Projection des déplacements du sommet du limbe sur un plan vertical sensiblement perpendiculaire au plan de symétrie de la feuille. Les numéros correspondent à des intervalles de temps de 5 mn.

Fig. 2. — Variation en fonction du temps de la hauteur du sommet de la feuille et de deux points situés symétriquement sur les bords droit et gauche du limbe (cotes par rapport au niveau du sol).

La même figure montre également le sens du mouvement : si l'on regarde la feuille de front (son sommet dirigé vers l'observateur) à partir de la position 2, le mouvement s'effectue constamment dans le sens positif (sens inverse des aiguilles d'une montre).

La figure 2 représente (en trait plein) les variations de la hauteur du sommet de la feuille en fonction du temps. Nous y avons aussi reporté (courbes en traits interrompus) les variations de hauteur de deux points marginaux et opposés du limbe, pris symétriquement sur les bords droit et gauche vers le milieu de la longueur.

En même temps que les oscillations verticales on observe en effet *un mouvement très net de balancement* consistant en une inclinaison latérale rythmée du limbe, qui se tourne alternativement d'un côté et de l'autre.

Ce mouvement périodique de bascule s'effectue autour de la nervure médiane qui en constitue l'axe longitudinal. La courbe en tirets et la courbe en pointillé représentant les déplacements des deux points marginaux dans le sens vertical sont sensiblement opposées, ce qui signifie que le mouvement d'un côté du limbe est contraire à celui de l'autre, l'un s'abaissant pendant que l'autre se relève. L'amplitude de ce mouvement de balancement est un peu moins grande que celle des oscillations verticales du sommet, mais la période des deux mouvements est sensiblement la même (environ 60 mn). Si les deux mouvements étaient synchronisés le limbe, pendant la phase ascendante de son mouvement vertical, se tournerait peu à peu, soit vers la droite, soit vers la gauche, et pendant la phase de descente s'inclinerait peu à peu vers le côté opposé; le limbe serait ainsi sensiblement horizontal au milieu de chaque mouvement de montée ou de descente. Or il n'en est rien et la figure 2 fait ressortir un décalage très net dans le temps entre les deux sortes de mouvements. Ce défaut de synchronisation entre deux types de mouvements jouant simultanément et soumis l'un et l'autre à une périodicité très régulière, est un indice de la complexité du mécanisme physiologique mis en jeu.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) R. BOUILLENNE et M. FOUARGE, *Bull. hortic.* (Liège), 8, n° 3, 1953.

(2) L'humidité de l'air a subi de lentes variations comprises entre 50 et 70 %.

(3) Film présenté le 31 mai 1958 au Colloque de la *Société française de Physiologie végétale* sur les mécanismes physiologiques de la périodicité chez les plantes.

(4) E. BUNNING, *Tagesperiodische Bewegungen*, in *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, v. W. Ruhland, B. XVII, t. 1, 1959, p. 579-656.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude physiologique de l'intoxication des végétaux par le biuret.* Note (*) de M. **Jules Carles**, présentée par M. Raoul Combes.

La plante hydrolyse difficilement la molécule de biuret qui pénètre facilement dans les racines, migre et persiste plus ou moins longtemps dans les feuilles; les effets de cette intoxication se portent sur le métabolisme intermédiaire d'autant plus gêné qu'il est plus actif.

Bien que niée par Rotini ([1]), la toxicité du biuret paraît bien établie, et de nombreux travaux, ceux de Gadet, Soubiès et Fourcassié en particulier ([2]) ont montré dans quelles conditions et à quelle concentration apparaît cette toxicité, mais le problème physiologique du mécanisme de cette intoxication n'a guère été abordé. Webster, Berner et Gansa ([3]), après une étude des protides du xanthium, paraissent ramener cette toxicité au fait que serait inhibée l'incorporation des acides aminés dans les protéines des feuilles.

A la suite d'une série de travaux entrepris en marge de ceux de Gadet, Soubiès et Fourcassié ([2]), les principales réactions physiologiques produites par des doses croissantes de biuret ont été étudiées sur diverses plantes plus ou moins sensibles, le Blé, le Concombre, l'Oranger, la Pomme de terre, la Tomate, etc.

Comme pour beaucoup de poisons, il faut noter que des doses de biuret, 4 à 5 fois inférieures au seuil de toxicité ont un heureux effet sur la végétation. Pour le Blé, par exemple, la croissance est meilleure si 1 % de l'azote est fourni sous forme de biuret, alors que la toxicité commence au-dessus de 4 %.

Si nous faisons germer du Blé en présence de doses de plus en plus fortes de biuret, la croissance devient de plus en plus difficile et les réserves du grain sont de moins en moins utilisées : au lieu de 7 ou 8 mg que pèse ce qui reste du grain 21 jours après les semailles, il pèse 15, 20 ou même 30 mg dans les pieds les plus intoxiqués. De plus, la jeune plante est pauvre en eau, en potassium, en magnésium, en calcium.

Cette déficience en cations s'explique par le fait que le biuret se présente à l'entrée de la plante sous forme de cations, et nous retrouvons ici les effets bien connus que provoque l'alimentation ammoniacale ([4]). Un certain nombre de minéraux importants tels que le potassium, le calcium, le magnésium, etc., ne peuvent être absorbés que sous forme de cations; or la plante doit d'abord absorber les cations ammoniacaux par suite de son impérieux besoin d'azote. Dans le Blé intoxiqué dès la germination, le potassium n'atteint que 65 % de son taux normal, le calcium 75 %, etc. et cette baisse s'accompagne d'un déficit en eau : le poids sec, qui dans le jeune blé est de 12 % du poids frais, atteint jusqu'à 20 %.

Il en résulte un trouble et un ralentissement du métabolisme dont témoigne la non-utilisation des réserves du grain. D'autre part, alors que dans les pieds normaux le taux des oses oscille autour de 0,1 % du poids frais (de 0,07 à 0,12) avec un taux d'osides légèrement supérieur (de 0,09 à 0,13 %), les oses augmentent et les osides encore davantage pour arriver dans les plantes les plus intoxiquées à un taux de 0,97 % d'oses et 2,50 % d'osides : l'utilisation paraît plus difficile que la mobilisation.

Le problème des glucides change totalement d'aspect si nous fournissons le biuret, non plus au début, mais vers la fin de la croissance qui s'est effectuée jusque-là avec une alimentation normale. Les glucides, au lieu d'être beaucoup plus abondants dans les plantes intoxiquées, le sont un peu moins. Ces deux résultats ne sont pas contradictoires puisque l'accumulation des glucides suppose seulement dans le premier cas l'hydrolyse des réserves de la graine par des mécanismes comparables à ceux de l'autolyse, tandis que leur utilisation demande le fonctionnement de l'ensemble des réactions complexes d'oxydoréduction du métabolisme intermédiaire, le fonctionnement du cycle citrique, etc. La photosynthèse suppose, elle aussi, un remarquable ensemble de réactions et c'est pourquoi dans le pied de blé, même légèrement intoxiqué, les besoins sont moins bien satisfaits que dans la plante normale, et la gaine de la feuille où se fait ordinairement une accumulation provisoire s'appauvrit.

D'autres troubles sont apportés à la photosynthèse, comme en témoignent les feuilles jaunies dans les plantes sensibles intoxiquées d'où les trois quarts de la chlorophylle ont disparu (0,33 $_0/_{00}$ du poids frais au lieu de 1,11), mais la chlorophylle *a* disparaît souvent la première.

La molécule de biuret est relativement stable, beaucoup plus que celle de l'urée facilement hydrolysée. Elle pénètre telle quelle dans les racines et migre, comme le ferait une quelconque molécule d'ammoniaque jusqu'aux feuilles où le biuret arrive à représenter plus d'un dixième de l'azote organique soluble et parfois jusqu'au tiers; étant donnée cependant la forte proportion d'azote dans sa molécule, il représente seulement de 4 à 15 % des substances azotées. Bien que nous n'ayons pu démontrer ce détail, il est probable qu'au moment où la fonction cétonique d'un acide organique s'amine en fixant une molécule d'ammoniaque, une fonction amine de la molécule du biuret serait fixée. Il en serait de lui désormais comme de ces insecticides appelés systémiques qu'on administre aux plantes sous forme de composés phosphorés et qui parviennent intacts dans les feuilles où ils exercent leur action contre les insectes. Le biuret s'accumule ainsi au bord des feuilles surtout qui, chez les plantes sensibles, jaunissent par suite de la disparition de la chlorophylle; il arrive d'ailleurs que ce jaunissement régresse soudain et disparaisse, sans doute par suite d'une hydrolyse de cette encombrante molécule : et la vie normale reprend.

D'après un grand nombre de faits que nous avons observés ([5]), l'intoxication apporterait une entrave dans le métabolisme intermédiaire, peut-être

dans le fonctionnement du cycle citrique : le biuret ne fait-il pas baisser l'acide aconitique, l'acide citrique et l'acide succinique, tandis qu'augmentent l'acide malique, l'acide glycérique et les acides aminés à courte chaîne carbonée comme l'alanine et surtout la sérine ? Augmentent aussi l'acide quinique, les corps oxydés tels que la chlorophylle *a*, la tyrosine, la sérine, etc. Tout ceci témoigne sans doute d'une activité relativement plus grande du catabolisme, mais il est certain, en tout cas, que l'intoxication par le biuret ne se produit jamais si la plante n'est pas dans une période active de croissance, dans une période où le métabolisme intermédiaire est normalement très actif.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) O. T. Rotini, *Ann. Fac. Agr. Pisa*, 17, 1956, p. 1-25.
(2) R. Gadet, L. Soubiès et F. Fourcassié, *Ann. Agron.*, série A, 10, 1959 (sous presse).
(3) G. C. Webster, E. Berner et A. N. Gansa, *Plant Physiol.*, 32, 1957, p. 60-61.
(4) *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, 8, p. 153-160; 12, n° 2, p. 680-683.
(5) J. Carles, *Ann. Physiol.* (sous presse).

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Institut Catholique, Toulouse.*)

ZOOLOGIE. — *Comportement estival de* Lumbricus festivus *Savigny et de* Lumbricus rubellus *Hoffmeister dans le département de la Manche.* Note (*) de M. **Michel Saussey**, présentée par M. Louis Fage.

Deux espèces de *Lumbricus*, *L. festivus* et *L. rubellus*, présentes dans les prairies de la Manche, sont passées au cours des étés 1956 et 1959 par des périodes d'immobilité. Un ensemble de faits : enroulement des Lombriciens, vacuité de leur tube digestif, séjour dans une logette du sol enduite de mucus, permet de rapprocher ce comportement de la diapause observée chez les espèces du genre *Allolobophora*.

De nombreux Lombriciens peuvent passer, au cours de leur développement post-embryonnaire, par des périodes de diapause. A cet état, chaque ver, enroulé sur lui-même, immobile, le tube digestif vide, occupe dans le sol une logette généralement individuelle aux parois enduites de mucus. Il est très exceptionnel — bien que j'aie observé ce fait à quelques reprises pour *Allolobophora icterica* Savigny —, que deux vers se trouvent réunis dans une cavité de diapause commune. Malgré les apparences, l'immobilité des Oligochètes en diapause ne correspond pas à une phase de repos physiologique; Abeloos et Avel [1] ont, en effet, signalé qu'une relation existe entre la diapause et une régénération de la partie caudale des vers : chez deux grosses espèces du genre *Allolobophora*, ces auteurs ont établi que la régénération des segments amputés dans la région post-clitellienne s'accomplit seulement au cours de la diapause.

La possibilité d'entrer en diapause ne constitue pas un caractère général des Oligochètes; l'existence ou l'absence de diapause, suivant les genres de la famille des Lumbricidæ, a fait l'objet de nombreuses recherches.

Dans une étude récente sur les Lombriciens de la région poitevine, Michon [2] a établi une distinction entre des espèces « *homodynames* », à développement post-embryonnaire « *direct* », s'effectuant sans diapause et des espèces « *amphodynames* » dont le développement peut se poursuivre, selon les conditions du milieu, soit suivant un mode « *direct* », soit suivant un mode « *indirect* », comportant alors une ou plusieurs diapauses. La plupart des espèces amphodynames de la région poitevine appartiennent au genre *Allolobophora*. Dans le groupe des homodynames figurent trois Oligochètes du genre *Lumbricus* : *L. herculeus* Savigny, *L. castaneus* Savigny et *L. rubellus* Hoffmeister.

Signalons d'ailleurs que Michon précise qu'il n'attribue à sa « répartition des Lumbriciens en deux groupes éthologiques qu'une valeur régionale ». Les travaux de Kollmansperger [3] montrent le bien-fondé de cette réserve; cet auteur, étudiant le rythme d'activité de *L. herculeus* Savigny, a signalé que, dans un de ses élevages privé d'eau pendant deux mois, deux *L. herculeus* se préservaient de la dessiccation par l'enroulement et le sommeil.

Durant les mois de juin et de juillet 1956, pendant une période de sécheresse et de forte chaleur, j'ai observé, dans une prairie de Tollevast (Manche), de nombreux Oligochètes, enroulés et immobiles, qui appartenaient indiscutablement au genre *Lumbricus*; il ne m'a pas été possible, au moment de leur récolte, d'en donner une détermination spécifique, aucun des individus ne présentant de caractères sexuels secondaires développés.

Les vers, enroulés isolément dans de petites cavités du sol, avaient le tube digestif vide; les logettes qui les abritaient rappelaient en tous points celles des espèces du genre *Allolobophora*. Fréquemment, les individus enroulés étaient enveloppés d'un mince feutrage de radicelles simulant un véritable cocon, ce qui suppose une immobilité remontant à une date déjà lointaine (j'ai pu faire des observations analogues aux divers représentants du genre *Allolobophora*).

Tous ces *Lumbricus* enroulés avaient été récoltés à faible profondeur, dans les dix premiers centimètres du sol. Au même niveau se trouvaient de nombreux *Allolobophora chlorotica* Sav. en diapause; Zicsi [4] a déjà remarqué qu'*A. chlorotica* s'enroulait dans la couche superficielle, ce qui entraîne une mortalité élevée lors des étés très secs.

Plusieurs de ces *Lumbricus*, élevés dans un terreau de feuilles de hêtre, retrouvèrent leur activité et, en octobre 1956, réacquirent tous les signes de la maturité génitale; ils purent alors être identifiés, les uns comme des *L. festivus* Sav., les autres comme des *L. rubellus* Hoff.; la première de ces deux espèces est d'ailleurs, de loin, la plus fréquente.

En juillet 1959, alors que régnaient des conditions climatiques analogues à celles de l'été 1956, j'ai pu renouveler mes observations précédentes et retrouver une centaine de *Lumbricus* en sommeil. Il m'a été possible, cette fois, d'identifier les vers adultes au moment même des récoltes, les Lombriciens enroulés montrant des crêtes de puberté encore nettes, en dépit de la régression du clitellum; il est facile de différencier *L. festivus* de *L. rubellus* grâce à la localisation de ces crêtes, qui occupent les segments 35 à 38 dans le premier cas, 28 à 31 dans le second. L'enroulement affectait aussi bien les jeunes que les adultes.

Aucun cas de régénération de la partie caudale n'a été constaté, ni en 1956, ni en 1959.

Peut-on assimiler ce comportement estival des *Lumbricus festivus* Sav. et *rubellus* Hoff. à la diapause indiscutable observée chez les espèces du genre *Allolobophora* ?

L'identité de comportement des deux genres offre des arguments de poids en faveur d'une réponse positive à ce problème. En effet, les états d'immobilité des *Lumbricus* et des *Allolobophora* se réalisent à la même époque de l'année et semblent bien relever de causes similaires. Au début des étés 1956 et 1959, lorsque fut observé l'enroulement des *L. festivus* et *rubellus*, tous les représentants du genre *Allolobophora* qui coexistent

dans la même prairie étaient en diapause, les uns à des niveaux superficiels (*A. chlorotica* Sav.), les autres à plus grande profondeur (*A. terrestris* Sav. f. *typica* et f. *longa* Ude, *A. caliginosa* Sav. f. *typica*, *A. icterica* Sav. f. *typica*).

D'autre part, le comportement estival de *L. festivus* Sav. et de *L. rubellus* Hoff. semble s'identifier à une diapause car, dans les deux espèces, les Oligochètes, jeunes et adultes, s'isolent, s'enroulent et demeurent immobiles dans une logette enduite de mucus. Leur tube digestif est toujours vide et l'on note, chez les adultes, une régression plus ou moins poussée des caractères sexuels externes.

Cependant, il convient de remarquer que, malgré le nombre élevé de *L. festivus* et *rubellus* examinés, aucun cas de régénération de segments dans la région post-clitellienne n'a été constaté. C'est là une différence apparemment importante entre le cas des *Lumbricus* et celui des *Allolobophora*, car il n'est guère possible de soutenir qu'aucun des individus récoltés n'avait subi d'amputation dans sa région caudale. Mais il se peut que les espèces du genre *Lumbricus* aient perdu toute possibilité de régénération, même au cours d'une période assimilable à une vraie diapause.

Une étude expérimentale permettra seule, si toutefois il est possible de réaliser au laboratoire des conditions analogues à celles qui provoquent dans la nature l'enroulement des *L. festivus* et *rubellus*, de lever le doute qui subsiste à ce sujet.

Il est, en tout cas, intéressant de noter une concordance des modes de développement post-embryonnaire chez *L. herculeus*, *L. festivus* et *L. rubellus* et surtout de constater une différence de comportement des *L. rubellus* poitevins et bas-normands. Michon, dont les observations ont porté sur diverses stations des environs de Poitiers et sur un nombre élevé d'individus, n'a jamais constaté l'enroulement de cette espèce. Il se peut que le « sommeil » de *L. rubellus* ne soit qu'une réponse, rarement observable, à des conditions écologiques exceptionnelles, ou plutôt que l'espèce soit subdivisée en races géographiques, différant par leur physiologie, et qui réagiraient diversement aux variations du milieu.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 99, 1928, p. 737-738.

(2) *Thèse de Doctorat*, Société française d'Imprimerie et de Librairie et Imprimerie Marc Texier Réunies, Poitiers, 1954.

(3) *Decheniana*, 108, fasc. 1, 1955, p. 81-92.

(4) *Act. zool. Ac. Sc. Hungaricæ*, 3, fasc. 3-4, 1958, p. 369-383.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

CYTOLOGIE. — *Les inclusions nucléaires de la glande de Lœwenthal du Rat mâle en Microscopie électronique.* Note (*) de MM. **Robert Cordier** et **Estienne de Harven**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude au microscope électronique de la glande de Lœwenthal du Rat mâle permet l'identification de deux types d'inclusions nucléaires, nettement distinctes du nucléole, dont l'une correspond à une profonde invagination du cytoplasme et dont l'autre reste de nature inconnue.

La glande de Lœwenthal du Rat (glande lacrymale extra-orbitaire, glande orbitaire externe) présente un ensemble de caractères histologiques et cytologiques dignes d'intérêt. Plusieurs auteurs ([1]), ([3]), ([6]) ont montré son dimorphisme sexuel, qui augmente avec l'âge, et qui se marque chez le mâle par la taille et l'aspect des acini ainsi que par un polymorphisme nucléaire avec apparition d'au moins quatre classes nucléaires dont les volumes vont en doublant et de grands noyaux plus hautement polyploïdes, irréguliers et monstrueux ([4]), ([7]). De plus, les noyaux montrent fréquemment des inclusions de taille variée, limitées par un contour net et colorable, et qui remplissent quelquefois une grande partie de l'aire nucléaire (*pl.* I). Ces inclusions sont parfois rattachées à la membrane nucléaire par un mince pédicule (*pl.* I, C); elles ont été généralement interprétées comme des nucléoles hypertrophiés.

Nous avons étudié la structure de la glande de Lœwenthal au microscope électronique et nous relatons ici les observations faites sur les inclusions nucléaires. Le matériel provenant de rats blancs adultes âgés (poids supérieur à 300 g) a été fixé dans un mélange contenant 2 % d'acide osmique et 7 % de saccharose et tamponné à pH 7,3, inclus au méthacrylate, coupé au microtome « Porter-Blum » et examiné au microscope Siemens.

## EXPLICATION DES PLANCHES.

### Planche I.

Glande de Lœwenthal. Inclusions nucléaires en microscopie optique.
Fixation Allen. Coloration PAS-hémalun.

A. Deux noyaux à inclusions multiples (★). (G × 1 500.)

B. Deux inclusions intra-nucléaires (★). E, ergastoplasme;
Gr, grains PAS positifs bordant un canalicule intracellulaire. (G × 1 500.)

C. En ★ grosse inclusion rattachée à la membrane nucléaire par un pédicule étroit. (G × 1 200.)

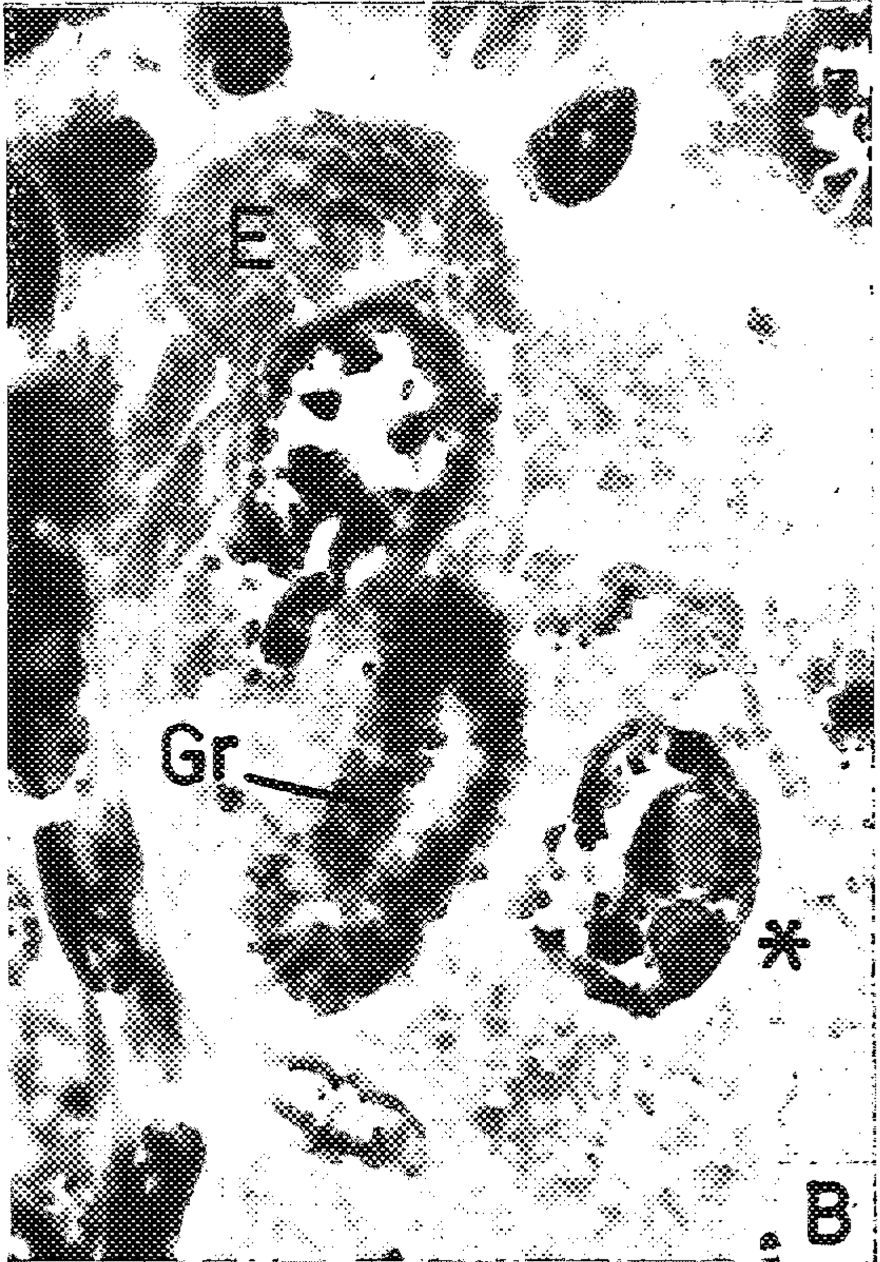
D. En ★ 2 inclusions (type I et II) accolées. (G × 1 500.)

### Planche II.

Glande de Lœwenthal d'un Rat mâle, montrant l'abondance des structures ergastoplasmiques (*e*) et des structures golgiennes (*g*). Le noyau (*n*) est d'un contour extrêmement irrégulier et une portion du cytoplasme est invaginée dans le noyau tout en restant en communication avec le cytoplasme par un mince pédicule (*p*). (G × 25 400.)

PLANCHE I.







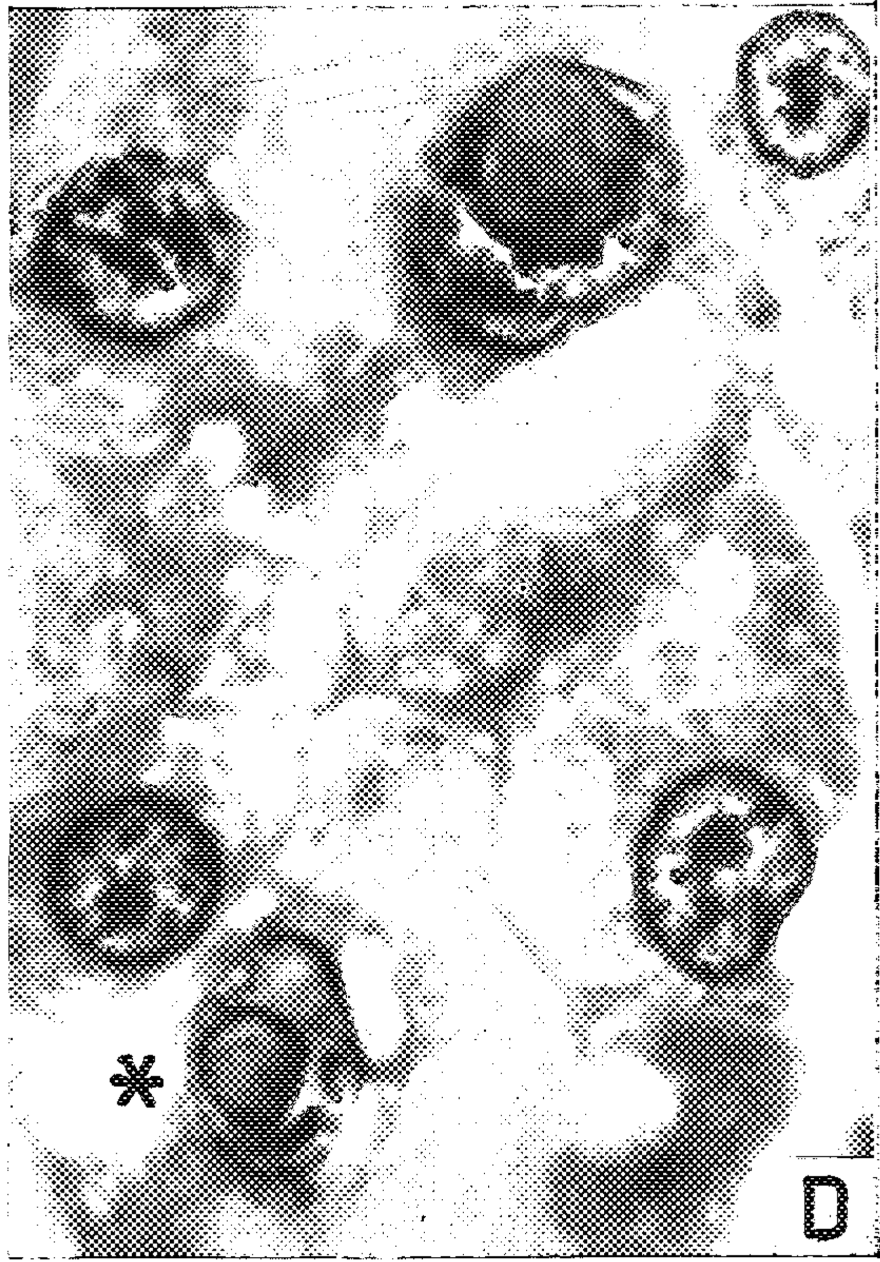


PLANCHE II.

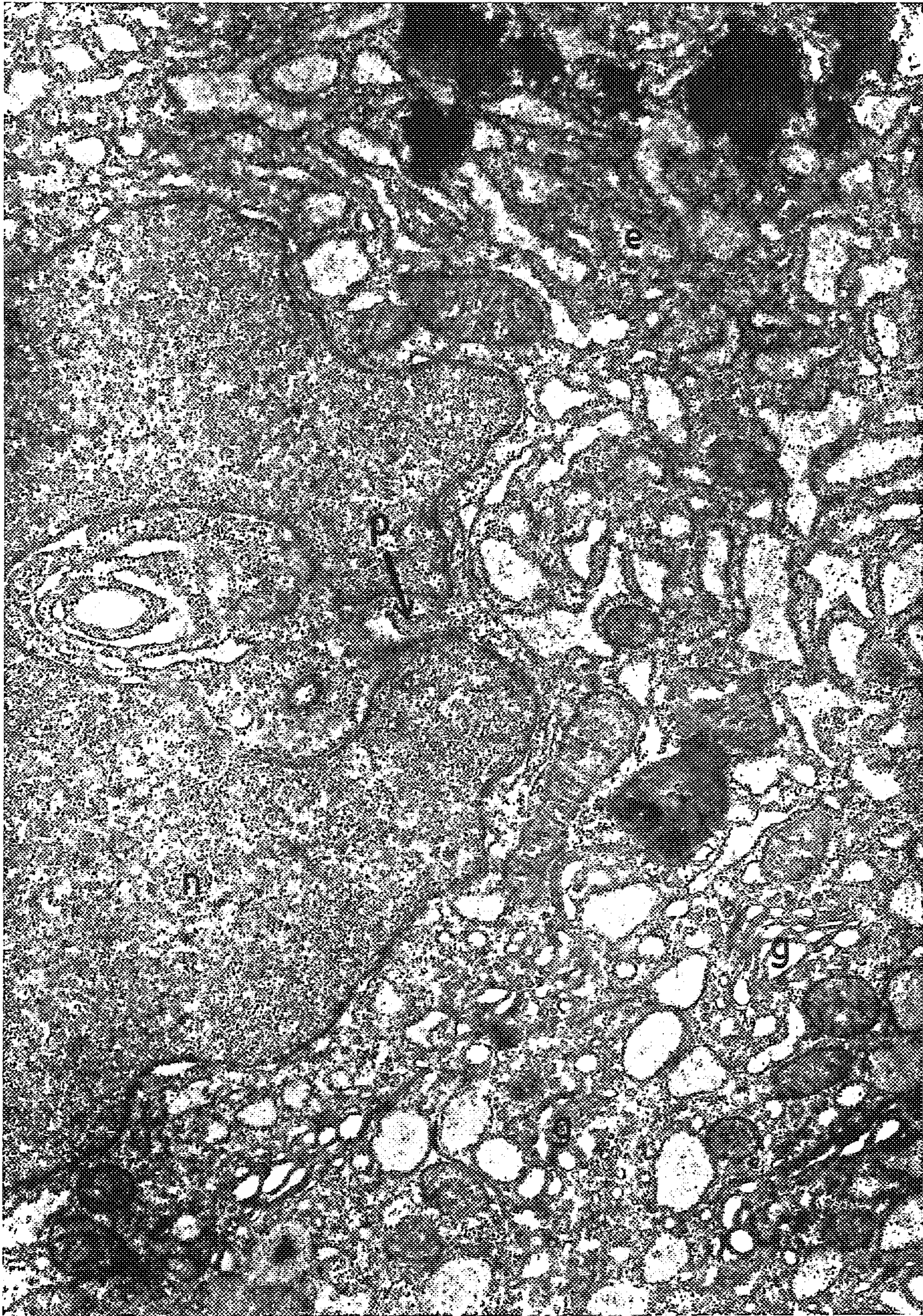
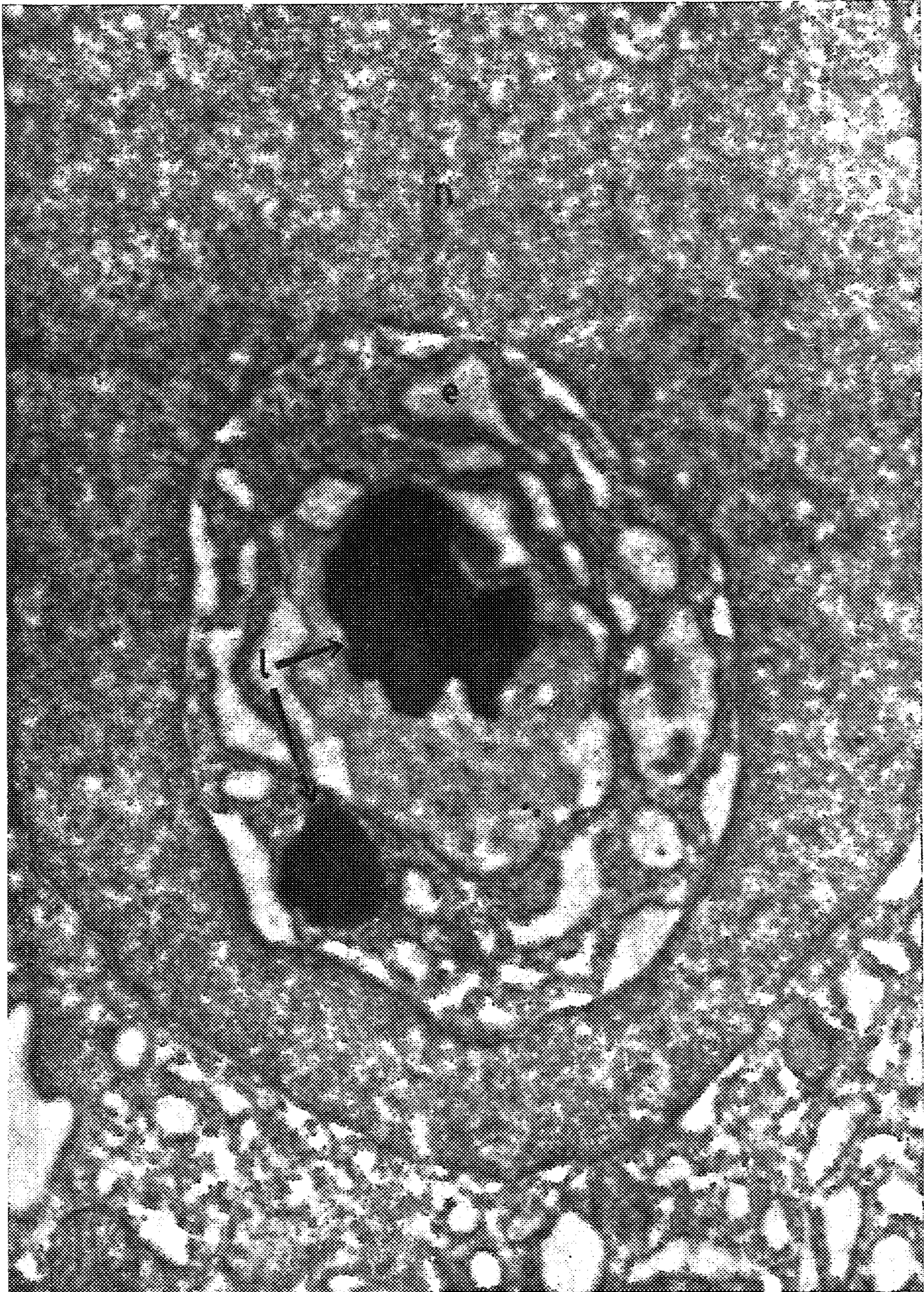


PLANCHE III.



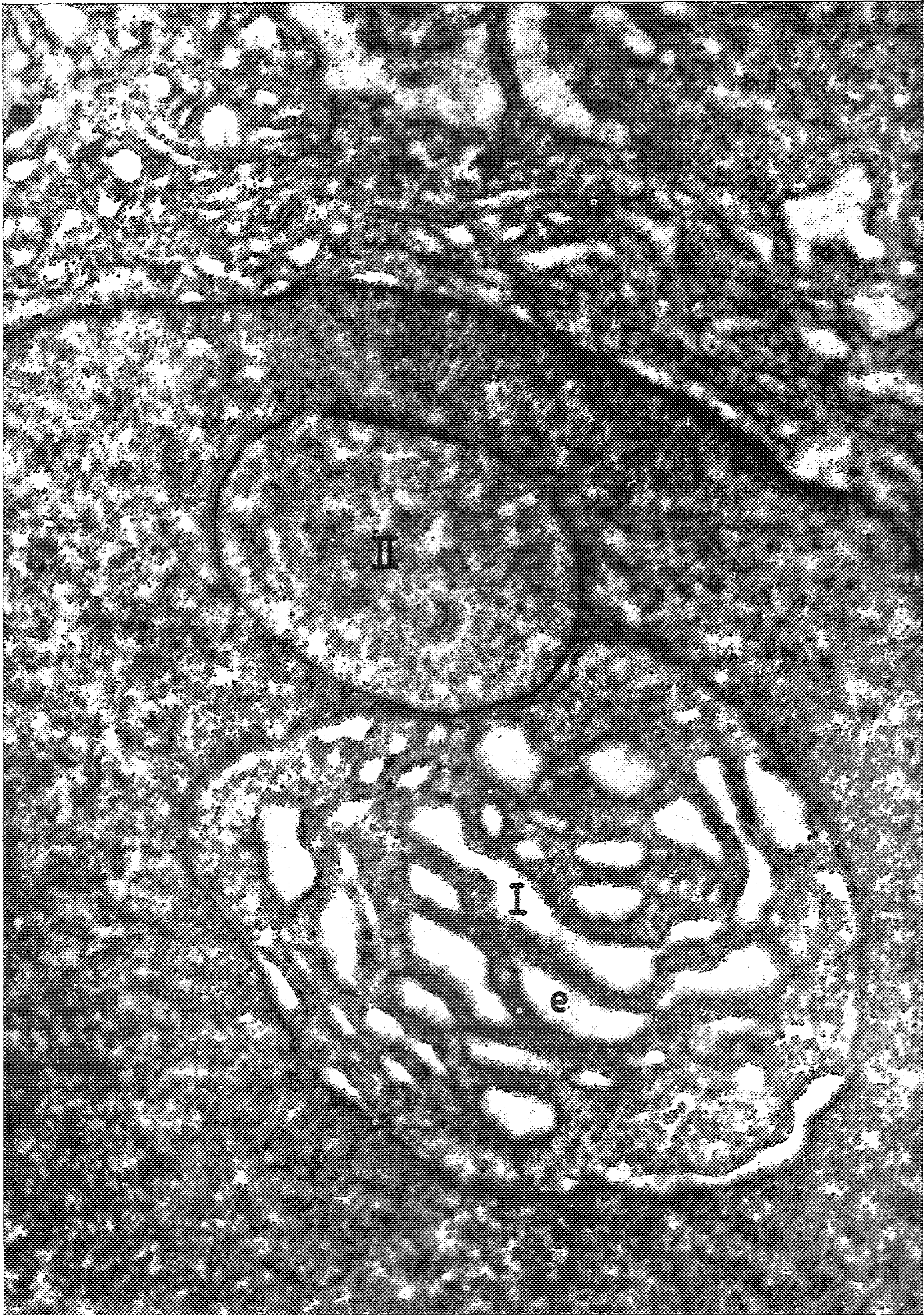

II
I
e

PLANCHE III:

Glande de Lœwenthal d'un Rat mâle. Inclusion intranucléaire de type I contenant des structures ergastoplasmiques (*e*), des inclusions de forte densité électronique et de nature vraisemblablement lipidique (*l*), ainsi qu'une plage d'un matériel modérément dense. (G × 28 700.)

PLANCHE IV.

Glande de Lœwenthal d'un Rat mâle. Au contact intime d'une inclusion intranucléaire de type I (1), remplie de structures ergastoplasmiques (*e*), se trouve une inclusion de type II (2). Celle-ci est limitée par une membrane mince et régulière et ne contient aucune structure cytoplasmique mais bien un matériel granuleux comparable au matériel chromatique mais de moindre densité électronique. (G × 35 260.)

Dans de très nombreux noyaux l'examen montre la présence d'une grande variété de structures intranucléaires parmi lesquelles on reconnaît :

1° le nucléole vrai, d'aspect normal;

2° des formations que nous qualifierons d'inclusions de type I. Ces inclusions, parfois multiples, correspondent à une invagination profonde du cytoplasme à l'intérieur du noyau (*pl.* II et III); elles sont limitées par une double membrane qui n'est autre que la membrane nucléaire invaginée. En cas d'incidence favorable de la coupe on peut constater que l'inclusion est reliée au cytoplasme par un pédicule étroit. L'inclusion de type I se compose essentiellement de structures ergastoplasmiques; on y rencontre aussi des mitochondries et des enclaves de densité électronique élevée vraisemblablement de nature lipidique;

3° des inclusions différentes des précédentes et que nous désignerons comme type II; elles sont rondes ou ovoïdes, limitées par une membrane simple. Leur contenu est finement granuleux et leur densité électronique est plus faible que celle du matériel chromatique environnant. Fréquemment ces inclusions sont localisées au contact d'inclusions du type I dont elles dépriment la surface (*pl.* IV). Cependant, nous n'avons jamais observé aucune continuité entre ces deux types d'inclusion. Les inclusions de type II sont quelquefois situées très près de la surface du noyau, mais restent nettement séparées du cytoplasme.

Les deux types d'inclusion s'observent avec une très grande fréquence. Elles ne constituent cependant pas la seule particularité des noyaux des cellules; d'autres formations, d'un très grand polymorphisme ont été observées dans le même matériel mais leur description est prématurée.

Les deux types d'inclusion ont pu être identifiés en microscopie optique en utilisant diverses techniques de coloration, le mélange pyronine-vert de méthyle d'Unna, la méthode de Mac-Manus-Hotchkiss (PAS) et la méthode de Feulgen suivie d'une légère coloration au vert lumière. Certaines des inclusions sont fortement colorables à la pyronine du mélange de Unna et très faiblement PAS-positives. Elles correspondent vraisemblablement aux inclusions de type I. D'autres inclusions sont nettement PAS positives,

incolorables par le mélange d'Unna et représentent des inclusions du type II. Les unes et les autres sont incolorables par la méthode de Feulgen.

Des inclusions semblables à celles que nous décrivons dans la glande de Lœwenthal ont été signalées dans plusieurs travaux récents de microscopie électronique. Dans diverses conditions pathologiques (après colchicine, thioacétamide) de telles structures ont été décrites dans les cellules hépatiques ([5]), ([8]), ([9]), dans certains sarcomes ([8]) ainsi que dans un cas de myélome plasmocytaire ([2]).

Dans tous les cas où elles ont été signalées, il s'agissait d'éléments cellulaires caractérisés par un ergastoplasme très développé, indiquant une forte activité de synthèse protéique. Les acini de la glande de Lœwenthal du Rat montrent de même une très forte basophilie cytoplasmique correspondant, ainsi que le montrent les examens au microscope électronique, à un développement considérable de l'ergastoplasme.

Dans le matériel faisant l'objet de la présente Note, les inclusions intranucléaires sont présentes en dehors de toute intervention expérimentale.

Le microscope optique n'avait pas permis de préciser la nature de ces inclusions et avait conduit à une interprétation erronée, tendant à les considérer comme des nucléoles hypertrophiques. On peut se demander si de semblables inclusions n'ont pas pu être interprétées quelquefois comme des corps d'inclusion de nature virusale (type A. Cowdry) ou de caractère pathologique ([6]).

La signification de ces inclusions reste inconnue. On peut penser que leur présence reflète certains aspects particuliers des interactions nucléoplasmatiques.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

([1]) M. Baquiche, *La glande orbitaire sus-parotidienne de Lœwenthal chez le Rat albinos, son dimorphisme sexuel*, *Thèse* nº 5, Institut d'Histologie et d'Embryologie, Université de Genève.

([2]) L. Fruhling et A. Porte, *Ann. Anat. Path.*, 3, 1958, p. 538-557.

([3]) M. Gabe, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 223-224.

([4]) A. Guieyesse-Pellissier, *C. R. Ass. Anat.*, 18, 1923, p. 242-252.

([5]) R. G. Kleinfeld, M. E. Greider et W. J. Frajola, *J. Biophysic. and Biochem. Cytol.*, 2, nº 4 suppl., 1956, p. 435-438.

([6]) H. W. Lyon, J. J. Christian et C. W. Hiller, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 101, 1959, p. 164-166.

([7]) H. Teir, *Acta Pathol. Microbiol. Scand.*, Supplem. 58, nº 1, 1944; 26, 1959, p. 620-635; 32, 1954, p. 492-499; H. Teir et O. Jarvi, *ibid.*, 29, 1951, p. 401-416.

([8]) W. Wessel, *Virchows Archiv.*, 331, 1958, p. 314-328.

([9]) E. H. Leduc et J. W. Wilson, *J. Histoch. Cytoch.*, 7, 1959, p. 8.

(*Laboratoire d'Histologie et Laboratoire de Microscopie électronique, Institut d'Anatomie, Université Libre de Bruxelles.*)

NUTRITION. — *Efficacité calcique comparée d'une poudre de lait et du carbonate de calcium, en fonction de la teneur en calcium du régime alimentaire.* Note (*) de M. **Jean Causeret** et Mlle **Denise Hugot**, présentée par M. Robert Courrier.

Suivant la teneur en calcium du régime alimentaire, la poudre de lait étudiée présente, chez le jeune Rat, une efficacité calcique égale ou supérieure à celle du carbonate de calcium.

Dans un travail antérieur ([1]), nous avons critiqué la méthode — fréquemment utilisée — qui consiste à comparer l'efficacité biologique de diverses sources alimentaires de calcium en introduisant ces dernières dans les régimes d'expérience à un taux unique et plus ou moins arbitraire : en effet, rien ne permet d'affirmer qu'avec un taux plus faible ou plus élevé, le classement obtenu serait le même.

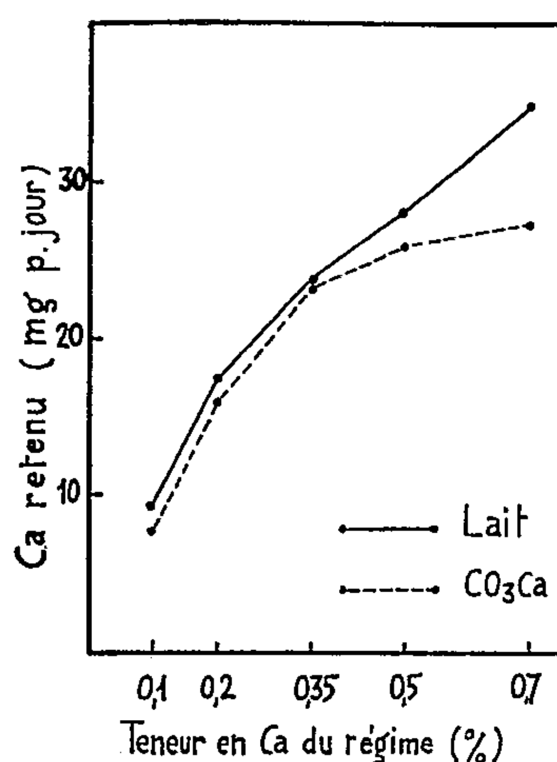


Fig. 1.

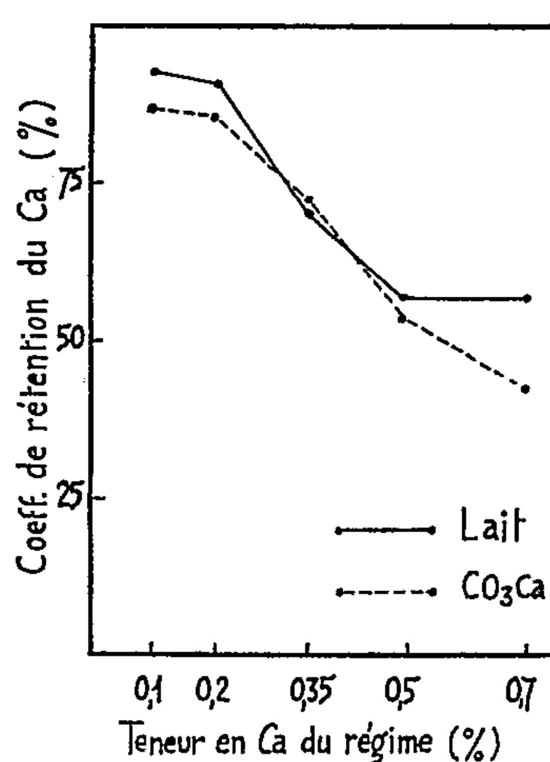


Fig. 2.

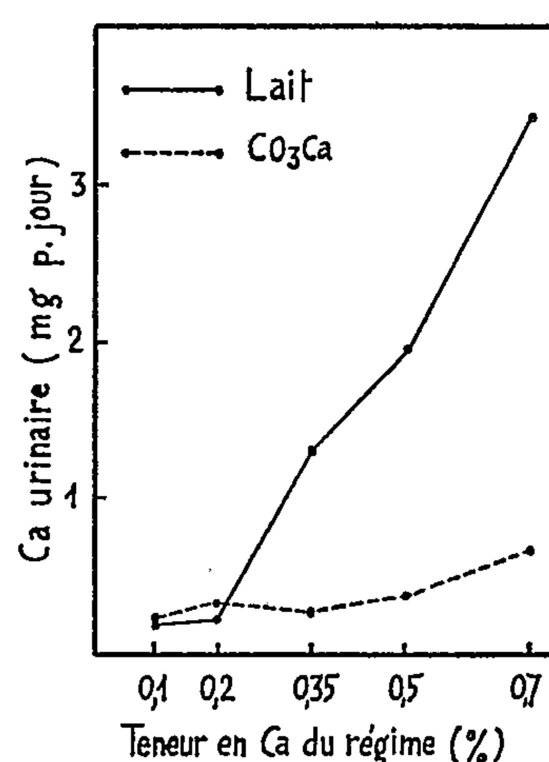


Fig. 3.

Jusqu'ici, nos propres études comparatives sur divers sels de calcium (carbonate, sulfate, lactate, oxalate, phosphate tricalcique) avaient paru écarter cette critique : pour toute valeur du taux calcique alimentaire comprise entre 0,1 et 0,7 %, les sels étudiés se sont avérés en effet aussi efficaces les uns que les autres ([1]), ([2]), à la seule exception de l'oxalate, dont l'efficacité était environ moitié moindre ([3]).

Pour la première fois, nous venons de constater, dans une comparaison entre lait en poudre et carbonate de calcium, que l'efficacité relative des deux produits peut varier avec le taux calcique du régime.

Cette comparaison a porté sur 83 rats Wistar mâles répartis en dix lots soumis chacun à un régime particulier. Les dix régimes correspon-

dants dérivaient — par substitution de diverses quantités de lait écrémé en poudre « spray » ou de carbonate de calcium, à des quantités d'amidon égales — d'un mélange à base de caséine purifiée (18 %), d'huile d'arachide (9 %), d'amidon (45 %), de saccharose (24 %), de mélange salin de Hubbel et coll. (2 %), d'agar-agar (2 %) et de vitamines hydro- et liposolubles (notamment de vitamine $D_2$ à la dose de 300 U. I. pour 100 g). De plus, le taux de caséine des cinq régimes renfermant du lait a été modifié, de façon que leur teneur en azote soit constante et égale à celle des régimes renfermant du carbonate de calcium.

Les études métaboliques ont été réalisées dans les mêmes conditions qu'au cours des expériences antérieures ([1]), ([2]), ([3]).

Les résultats essentiels ont été les suivants :

| Lots. | Teneur en calcium du régime (%). | Calcium retenu (mg par jour). | Coefficient de rétention (%). | Efficacité relative du lait (*). |
|---|---|---|---|---|
| | | *Lait en poudre.* | | |
| I....... | 0,10 | 9,4 | 93 ± 0,45 | 107 |
| II....... | 0,20 | 17,7 | 91 ± 1,76 | 106 |
| III....... | 0,35 | 24,0 | 71 ± 3,73 | 97 |
| IV....... | 0,50 | 28,1 | 57 ± 2,33 | 108 |
| V....... | 0,70 | 34,8 | 57 ± 2,60 | 133 |
| | | *Carbonate de calcium.* | | |
| VI....... | 0,10 | 7,7 | 87 ± 0,88 | - |
| VII....... | 0,20 | 16,0 | 86 ± 1,74 | - |
| VIII....... | 0,35 | 23,5 | 83 ± 2,86 | - |
| IX....... | 0,50 | 26,0 | 54 ± 3,74 | - |
| X....... | 0,70 | 27,5 | 43 ± 1,80 | - |

(*) L'efficacité du carbonate de calcium étant conventionnellement de 100 pour chaque valeur de la teneur en calcium du régime.

On voit sur les figures 1 et 2, que la conclusion de la comparaison entre les deux produits dépend du taux d'ingestion calcique : suivant ce taux, le lait peut présenter une efficacité calcique, soit très voisine de celle du carbonate de calcium, soit nettement supérieure ([4]).

Nous ne pouvons pas expliquer le fait que la supériorité du lait se manifeste seulement si le régime est suffisamment riche en calcium. Toutefois, il ne semble pas qu'on puisse l'attribuer à la présence, dans le régime à base de lait renfermant 0,7 % de calcium, d'une quantité de phosphore plus élevée que dans le régime isocalcique à base de carbonate : nous avons en effet constaté antérieurement que l'enrichissement de ce dernier régime en phosphore ne modifiait pas l'utilisation du calcium alimentaire ([2]).

D'autre part, il est intéressant de noter que les modalités de l'excrétion du calcium ne sont pas les mêmes dans le cas du lait et dans celui du

carbonate. Dans le cas du lait, l'excrétion calcique rénale s'élève beaucoup plus fortement lorsque le taux de calcium du régime s'accroît (*fig.* 3).

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) D. HUGOT et J. CAUSERET, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 948.

(2) J. CAUSERET et D. HUGOT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1169.

( ) J. CAUSERET et D. HUGOT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1272.

(4) La différence obtenue entre les coefficients de rétention du calcium du lait et du carbonate pour le taux de calcium le plus élevé (0,7 %) est significative (rapport critique : 4,4).

(*Laboratoire d'Études sur la Nutrition de l'I. N. R. A.*,
16, *rue de l'Estrapade*, *Paris*, 5e.)

BIOCHIMIE CELLULAIRE. — *Influence de la fixation de l'azote sur la croissance de* Desulfovibrio desulfuricans. Note (*) de MM. **Jean Le Gall** et **Jacques C. Senez**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

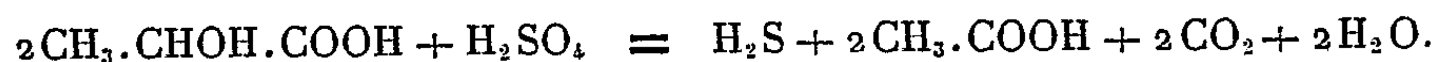
Dans les cultures où l'azote est fixé, *Desulfovibrio desulfuricans* a un taux et un rendement de croissance deux fois inférieurs environ à ceux des cultures sur chlorure d'ammonium, mais présente le même taux cellulaire d'activité catabolique. Ce phénomène suggère une interprétation nouvelle du rendement de la croissance chez les bactéries dont le taux de croissance est limité par l'assimilation de la source d'azote.

Il a déjà été signalé [1] que certaines souches de bactéries anaérobies sulfatoréductrices (*Desulfovibrio desulfuricans*) fixent activement l'azote moléculaire. La croissance d'une des souches précédemment décrites (Berre S) a été étudiée comparativement dans des cultures où la source d'azote était soit $N_2$, soit le chlorure d'ammonium, et où le facteur limitant était la concentration en substrat carboné (40 µmoles/ml).

Le milieu employé avait la composition suivante : lactate de lithium, 3,82 g; $MgSO_4$, $7H_2O$, 5,0 g; $Na_2SO$ , 5,5 g; $CaCl_2$, $2H_2O$, traces; FeSO , $7H_2O$, 0,005 g; $Na_2HPO_4$, 19,0 g; $KH_2PO_4$, 3,63 g; ± NH Cl, 1,0 g; eau distillée, 1 l; pH 7,2.

Les cultures ont été effectuées à + 32° C, sous atmosphère d'azote purifié, dans des tubes d'Eldredge dont un des compartiments contenait 100 ml de milieu ensemencé. Comme il sera précisé dans un Mémoire ultérieur, la fixation de l'azote par *D. desulfuricans* est inhibée par l'hydrogène sulfuré produit dans les cultures et, pour cette raison, l'hydrogène sulfuré était absorbé par 50 ml d'acétate de zinc à 10 %, placés dans le second compartiment des tubes. La densité bactérienne et la quantité d'azote fixée par les bactéries ont été déterminées par les méthodes antérieurement décrites [1] et le lactate dosé par la technique de Friedmann et Graeser [2].

Les cellules cultivées sur $NH_4^+$ et celles qui se développent à partir de $N_2$ ont des dimensions comparables. Dans les deux conditions de culture, le lactate est complètement utilisé et les bilans métaboliques correspondent à l'équation



$$2CH_3.CHOH.COOH + H_2SO_4 = H_2S + 2CH_3.COOH + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Sur le tableau I, on a rapporté les taux de croissance exponentielle (µ), exprimés en nombre de divisions par heure, et les rendements de la croissance (G), exprimés en milligrammes de bactéries (poids sec) par milligramme d'acide lactique consommé. On voit que, lorsque les bactéries fixent l'azote, (µ) et (G) sont sensiblement deux fois moins élevés que lorsque les bactéries se développent en présence de chlorure d'ammonium.

A partir des données expérimentales sur la croissance et sur la consommation du substrat pendant le développement des cultures, on a déterminé le taux cellulaire d'activité catabolique (C), c'est-à-dire la vitesse d'utilisation du substrat par milligramme et par heure. La valeur de (C) est donnée par la relation suivante, dans laquelle Q (*t*) est la quantité de

substrat utilisé par la culture dans l'intervalle de temps $t$, et $m$ la masse bactérienne

$$Q(t) = C \int_0^t m(t)\, dt.$$

L'intégrale définie de $m$ peut être calculée d'après l'équation fondamentale de la croissance : $m(t) = m_0 . 2^{\mu t}$, où $\mu$ est le taux de croissance et $m_0$ la masse bactérienne initiale. On obtient ainsi

$$\int_0^t m(t)\, dt = \frac{m_0 . 2^{\mu t}}{\mu \ln 2}.$$

En pratique, il est plus simple de déterminer graphiquement cette intégrale en mesurant, suivant la méthode de Simpson, l'aire circonscrite par la courbe de croissance. On a calculé (C) par ce procédé, pour chacune des mesures expérimentales correspondant à la phase exponentielle de la croissance. Les valeurs obtenues (tableau I) sont constantes pour une même culture. Elles sont, d'autre part, pratiquement identiques pour les deux conditions de culture, sur $NH_4^+$ et sur $N_2$, bien que ($\mu$) et (G) soient, comme on l'a souligné, très différents. En d'autres termes, l'activité catabolique de la cellule est une constante indépendante de la vitesse de croissance. Comme l'activité catabolique de la cellule est manifestement proportionnelle à sa teneur en enzymes du métabolisme carboné, la constance de (C) indique que les bactéries formées dans les deux types de culture ont, à cet égard au moins, une constitution identique.

On pourrait penser, *a priori*, que la différence entre les rendements de la croissance correspond à l'énergie dépensée pour fixer l'azote et permet de mesurer celle-ci. Il est difficile de calculer théoriquement cette énergie. Toutefois, si l'on admet avec Burris ([3]) qu'au cours de sa fixation, l'azote est réduit en ammoniaque, ou sous une forme comparable, on peut considérer, en première approximation, qu'une certaine quantité de lactate est consommée pour fournir le pouvoir réducteur nécessaire. Selon l'équation



$$3\,CH_3.CHOH.COOH + 2\,N_2 + 3\,H_2O = 3\,CH_3.COOH + 3\,CO_2 + 4\,NH_3,$$

la fixation de 1 mol de $N_2$ correspond à l'oxydation de 1,5 mol de lactate. Par suite, la quantité d'azote fixée dans les cultures (0,388 $\mu$moles/ml) n'exige théoriquement que 0,582 $\mu$mole de lactate, c'est-à-dire un pourcentage extrêmement faible (1,4 %) des 40 $\mu$moles qui sont métabolisées au cours de la croissance. Cette seule considération ne peut donc pas expliquer de façon satisfaisante la diminution considérable du rendement dans les cultures fixatrices de l'azote.

Le fait que (C) est constant démontre que la cellule produit de l'énergie à la même vitesse, quelle que soit la source d'azote. En conséquence, on peut expliquer la différence des rendements par une autre hypothèse. On peut supposer, en effet, que la fixation de $N_2$ limite, par sa vitesse

propre, le taux de croissance et que l'énergie est ainsi produite par les réactions cataboliques plus vite qu'elle ne peut être utilisée par les réactions anaboliques. L'énergie en excès, si elle n'est pas mise en réserve, doit nécessairement se perdre sous forme de chaleur, et cette perte doit se traduire par une baisse du rendement proportionnelle à la diminution du taux de croissance. En d'autres termes, il se peut que le rendement soit abaissé à cause d'une absence de coordination entre l'activité catabolique et l'activité anabolique de la cellule. Il convient d'ailleurs de remarquer que cette condition est réalisée de façon évidente par les suspensions bactériennes non proliférantes, lorsque celles-ci catabolisent un substrat énergétique en l'absence de toute biosynthèse. Nos expériences ne permettent pas de déterminer quelle est l'importance relative de ce mécanisme dans le cas considéré et dans quelle mesure la baisse du rendement est due à une dépense énergétique nécessaire ou contingente.

Les mêmes considérations s'appliquent, d'une manière générale, à tous les cas où le taux de croissance est limité par l'assimilation de l'azote et pas seulement au cas particulier de la fixation de $N_2$. Des expériences effectuées dans notre laboratoire, et dont les résultats seront rapportés ailleurs de façon plus détaillée, ont montré que le taux de croissance d'*Aerobacter aerogenes*, en aérobiose et en milieu glucosé, est limitée par l'assimilation de la source d'azote, lorsque celle-ci est le nitrate. Dans ces conditions, le taux et le rendement de la croissance sont très inférieurs à ceux des cultures sur chlorure d'ammonium, mais le taux cellulaire d'activité catabolique (C) est, comme dans le cas de *D. desulfuricans*, identique pour les deux types de cellules.

| | Source d'azote | | Rapport |
|---|---|---|---|
| | $NH_4^+$. | $N_2$. | $\frac{NH_4^+}{N_2}$. |
| Taux de croissance exponentielle ($\mu$) .... | 0,216 | 0,097 | 2,2 |
| Rendement de la croissance (G)......... | 0,0625 (±0,003) | 0,0331 (±0,001) | 1,9 |
| Taux cellulaire d'activité catabolique (C). | 1,772 (±0,11) | 1,720 (±0,05) | 1,03 |

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) J. Le Gall, J. C. Senez et F. Pichinoty, *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1959, p. 223.

(2) T. E. Friedmann et J. B. Graeser, *J. Biol. Chem.*, 100, 1933, p. 291.

(3) R. H. Burris, *Symposium on Inorganic Nitrogen Metabolism*, John Hopkins Press, Baltimore, 1956, p. 316.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude des polyosides produits par des souches de Rhizobium. Structure de deux trisaccharides produits lors de l'hydrolyse acide ménagée du polyoside de* Rhizobium japonicum. Note (*) de Mme **Miren de Leizaola-Tripier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Deux oligosides isolés parmi les produits de l'hydrolyse acide ménagée du polysaccharide de *Rhizobium japonicum* sont des tri-β-glucosides. Par oxydation periodique et épimérisation alcaline, on peut montrer que l'un deux est le β-D-glucosido 1 → 6-glucosido 1 → 6-glucose. L'oxydation periodique et la méthylation conduisent pour la deuxième à la structure : β-D-glucosido 1 → 6-glucosido 1 → 4-glucose.

Afin d'élucider la structure du polyoside produit par la souche *Rhizobium japonicum* nous l'avions soumis précédemment à une hydrolyse acide ménagée ([1]). L'isolement et la caractérisation des disaccharides libérés nous avaient permis de mettre en évidence l'existence de trois types de liaisons pour les restes glucose : β-D (1 → 3); β-D (1 → 4); β-D (1 → 6).

En hydrolysant dans les mêmes conditions une plus grande quantité de polyoside nous avons pu préparer des oligosides de poids moléculaire plus élevé, en particulier deux trisaccharides dont nous donnons ici la structure.

La séparation a été faite sur une colonne de charbon-célite selon la méthode de Whistler et Durso ([2]) en utilisant pour éluant une solution d'éthanol de titre croissant (tableau I) :

Tableau I.

| Fractions issues de la colonne de charbon. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Titre en alcool. | Oligosides. | Poids (mg) (1). | $[\alpha]_D^{20°}$ | $R_G$ (2). | $M_G$ (3). |
| 15 -17 % | $a_4$ | 150 | + 4,8 | 0,29 | 0,61 |
| 20,5-22,5 % | $a_6$ | 260 | + 10,27 | 0,57 | 0,60 |

(1) Poids d'oligosides obtenus à partir de 20 g de polyoside.

(2) Chromatographie :

$$R_G = \frac{\text{distance parcourue par la substance}}{\text{distance parcourue par le glucose}}; \text{ solvant = butanol-éthanol-eau } (4\text{-}1, 1\text{-}1, 9).$$

(3) Ionophorèse : $M_G = \frac{\text{distance vraie parcourue par la substance}}{\text{distance vraie parcourue par le glucose}}$.

La composition en sucres simples, des oligosides, est déterminée par chromatographie après une hydrolyse de 24 h à 100° dans l'acide chlorhydrique N/5. En chromatographiant et en dosant des quantités identiques de produit avant et après hydrolyse nous déterminons le degré de condensation des oligosides. L'élution est faite par l'eau et la détermination du pouvoir réducteur par la méthode de Somogyi-Nelson. Le tableau II montre qu'il s'agit de deux triglucosides hydrolysables par la β-glucosidase.

L'oligoside $a_4$ a été soumis à une hydrolyse acide ménagée par chauffage à 100° dans de l'acide chlorhydrique N/5. Des prélèvements sont effectués

après : 0 h, 1 h, 3 h 3/4, 6 h 1/4, 7 h 30 et 24 h. Dans ces conditions il n'apparaît qu'un seul produit intermédiaire : le gentiobiose (β Gl-1 → 6 Gl). Tous les essais en vue d'obtenir des disaccharides par l'action de la β-glucosidase ont échoué, le glucose étant le seul produit libéré.

TABLEAU II.

| Oligosides. | Composition qualit. | $\frac{PRF}{PRI}$ (*). | Action β-glucosidase. |
|---|---|---|---|
| $a_4$ ................ | Glucose | 3 | + |
| $a_6$ ................ | » | 3 | + |

(*) $\frac{PRF}{PRI} = \frac{\text{pouvoir réducteur après hydrolyse}}{\text{pouvoir réducteur avant hydrolyse}}$.

Afin de savoir si c'était le glucose réducteur qui était lié en 6 nous avons fait une recherche d'aldéhyde formique au cours de l'oxydation periodique. On sait, en effet, que seules les liaisons (1 → 6) empêchent la libération de formaldéhyde lors de cette oxydation ([3]).

La détermination du formaldéhyde est faite selon la méthode de Mac Fadyen ([4]). On opère comparativement sur un échantillon de lactose. Alors qu'au bout de 24 h la libération d'aldéhyde formique est déjà nette pour le lactose et ne cesse d'augmenter en fonction du temps, le test au bout de 7 jours est toujours négatif pour l'oligoside $a_4$. Le glucose réducteur de $a_4$ est donc lié en 6.

Nous avons déterminé la nature de l'autre liaison par isomérisation alcaline selon Kuhn, Baer, Gauhe ([5]). L'isomérisation est faite à 100° en présence de $Na_2CO_3$. Dans ces conditions le glucose réducteur est transformé en fructose et il se produit une hydrolyse libérant le disaccharide correspondant à l'extrémité non réductrice. Le disaccharide libéré a été le gentiobiose, ce qui explique l'obtention d'un seul produit intermédiaire lors de l'hydrolyse ménagée.

Les résultats de l'oxydation periodique confirment ce résultat. En effet, nous n'avons pas observé de phénomène de suroxydation, ce qui semble être une caractéristique des liaisons (1 → 6) ([3]) (tableau III).

TABLEAU III.

| | Temps. | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Oxydation periodique de $a_4$. | 1 h. | 2 h. | 5 h. | 1 j. | 2 j + 7 h. | 4 j. + 1 h 30. | 6 j. + 6 h. |
| Molécules d'acide periodique consommées par molécule de $a_4$ .................. | 2,3 | 4,4 | 5 | 6,8 | 6,5 | 7,8 | 7,3 |

Conditions expérimentales : $a_4$ = 24 mg/7 ml eau, $IO_6H_5$.N = 3 ml (0°, obscurité).

La structure proposée pour l'oligoside $a_4$ est donc :


β-D-glucosido 1 → 6-β-D-glucosido 1 → 6-glucose.

La chromatographie et l'ionophorèse des produits obtenus lors de l'hydrolyse acide ménagée de l'oligoside $a_6$ (100°, HCl N, 15 mn, 30 mn, 1 h

et 2 h) montrent la présence de deux disaccharides :

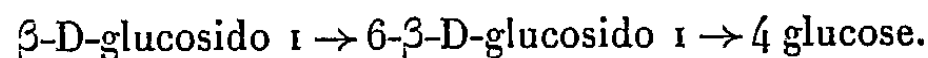

cellobiose : β-D-Gl-1 → 4-Gl, gentiobiose : β-D-Gl-1 → 6-Gl.

Pour déterminer l'ordre des liaisons nous avons effectué comme précédemment une isomérisation alcaline. Ici encore le disaccharide principal libéré a été le gentiobiose, la liaison 1 → 6 est donc à l'extrémité non réductrice.

Pour confirmer la structure de $a_6$ nous l'avons soumis à une méthylation. La transformation en β-glucoside a été faite à 0° par le diméthylsulfate en milieu alcalin. On continue ensuite à la température ordinaire selon R. Kuhn, H. M. Baer et A. Gauhe (5). Une hydrolyse du produit de méthylation, à ce stade, révèle la présence d'un sucre diméthylé. Après deux traitements par l'iodure de méthyle (6), les chromatogrammes ne présentent plus de produits de méthylation incomplète. L'hydrolyse est faite à 100° pendant 5 h 30 dans HCl N. Pour séparer les triméthylglucoses on emploie la phase organique du mélange : alcool isoamylique-acide acétique-eau (4-1-5) (7).

On met ainsi en évidence dans les produits d'hydrolyse de $a_6$ du 2.3.4.6-tétraméthylglucose, du 2.3.4-triméthylglucose, du 2.3.6-triméthylglucose.

La méthylation confirme donc la structure de $a_6$ :


β-D-glucosido 1 → 6-β-D-glucosido 1 → 4 glucose.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) M. de Leizaola, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1761.
(2) R. L. Whistler et D. J. Durso, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 677.
(3) J. E. Courtois, A. Wickstrom et P. Le Dizet, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 1121.
(4) D. A. Mac Fadyen, *J. Biol. Chem.*, 158, 1945, p. 107.
(5) R. Kuhn, H. M. Baer et A. Gauhe, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 1135.
(6) T. Purdie et J. C. Irvine, *J. Chem. Soc.*, 83, 1903, p. 1021.
(7) A. E. Wickstrom, J. E. Courtois et P. Le Dizet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 827.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Rôle de l'acide désoxyribonucléique dans la synthèse des protéines par les deux fractions enzymatiques liées à des particules de* Escherichia coli. Note (*) de MM. **Bention Nisman** et **Hiroshi Fukuhara**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'étude de la synthèse des protéines avec les deux fractions enzymatiques obtenues après lyse hypertonique des protoplastes par la digitonine (fraction sédimentant à 30 000 g P 30 kg et 105 000 g P 105 kg) [1] a mis en évidence le rôle d'une fraction d'acides nucléiques (AN) (extraite par le phénol à partir de P 30 kg) qui, ajoutée au système contenant tous les autres effecteurs nécessaires à l'activité enzymatique, stimule considérablement l'incorporation et la synthèse des protéines spécifiques. L'objet de cette Note consiste dans l'analyse de la nature de cette stimulation.

Le tableau I montre l'incorporation des acides aminés par la fraction P 105 kg. On voit que ce système incorpore entre autres la méthionine. L'expérience indique que l'activité de P 105 kg est stimulée par l'adénosine triphosphate (ATP), nucléoside di- et triphosphates [2]. L'addition de la fraction AN provoque une stimulation considérable de l'incorporation et de la synthèse de la β-galactosidase [2]. La deuxième partie du même tableau montre que le système P 30 kg, quoique beaucoup plus stimulable par la présence de ATP, nucléotides, ions, acides aminés, reste toujours sensible à l'action de la fraction AN. Dans le premier cas (P 105 kg) la stimulation due à la fraction AN est équivalente à 20 fois l'activité de base, tandis que dans l'autre cas (P 30 kg) elle est seulement le double de l'activité observée en présence de l'ATP. Nous nous sommes alors demandés quelle était la nature des facteurs stimulants dans cette synthèse de protéines. A cet effet, la fraction AN a été traitée, soit par la désoxyribonucléase, soit par la ribonucléase. Les fractions résiduelles après ces traitements ont été re-extraites au phénol, purifiées et essayées sur les mêmes systèmes enzymatiques. Les résultats indiquent que la stimulation observée avec la fraction AN se maintient intégralement après traitement à la ribonucléase, mais disparaît après action de la désoxyribonucléase. Les effets sont semblables sur les deux systèmes enzymatiques. Il devint de plus en plus évident que l'augmentation considérable de l'activité observée en présence de la fraction AN était principalement due à l'effet de DNA.

On sait, d'une part que le DNA bactérien est le détenteur de l'information spécifique concernant la synthèse des protéines, alors qu'il n'est nullement établi que le DNA put jouer le rôle d'accepteur des acides aminés sur modèle semblable à celui de RNA soluble; d'autre part, nous avons relaté l'existence dans *E. coli* [3], [4], [5] d'un système enzymatique qui incorpore les acides aminés indépendemment du mécanisme proposé par Hoagland et coll. [6]. Ce système existe probablement aussi dans *Alcaligenes fæcalis* [7].

TABLEAU I.

*Incorporation de la méthionine* ³⁵S *par les fractions* P 105 kg *et* P 30 kg.

| Fraction enzymatique. | Addition. | Temps d'incubation (mn). | mμmoles méthionine incorporée par mg protéine. |
|---|---|---|---|
| P 105 kg (I) | Sans ATP | 60 | 0,54 |
| | | 120 | 1,00 |
| | ATP | 60 | 0,55 |
| | | 120 | 1,32 |
| | ATP + AN | 60 | 10,4 |
| | | 120 | 11,2 |
| | ATP + AN traité par DNAse | 60 | 1,42 |
| | | 120 | 1,53 |
| P 30 kg (II) | Sans ATP | 60 | 5,6 |
| | | 120 | 10,0 |
| | ATP | 60 | 10,4 |
| | | 120 | 15,9 |
| | ATP + nucléoside triphosphates | 60 | 12,2 |
| | | 120 | 17,0 |
| | ATP + nucléoside diphosphates | 60 | 11,2 |
| | | 120 | 18,9 |
| | ATP + AN traité par DNAse | 60 | 12,6 |
| | | 120 | 23,4 |
| | ATP + AN traité par RNAse | 60 | 19,6 |
| | | 120 | 33,2 |
| P 105 kg + P 30 kg (III) | AN | 60 | 22,9 |
| | | 120 | 33,6 |
| | AN traité par DNAse | 60 | 15,7 |
| | | 120 | 22,3 |
| | AN traité par RNAse | 60 | 21,8 |
| | | 120 | 33,7 |

*Conditions expérimentales :* 1 ml de mélange contient : 1 μmole $MgSO_4$, 2 μ moles $Cl_2Mn$, 30 μmoles tampon trihydroxyméthylaminométhane pH 7,2, 250 μmoles sacchararose, mélange équilibré des acides aminés 0,13 ml, chaque nucléotide 25 μg, L-méthionine-³⁵S 680 mμmoles (activité spécifique 2 100 c/m/mμmole); P 105 kg, 336 μg protéine, 328 μg RNA, 11 μg DNA par millilitre d'incubation; P 30 kg, 380 μg protéine, 100 μg RNA et 36 μg DNA par millilitre d'incubation; AN, 100 μg DNA et 110 μg RNA (AN DNA-asé, 5 μg DNA et 90 μg RNA) (AN, RNase, DNA, 100 μg).

TABLEAU II.

*Effet des acides nucléiques sur la synthèse de la β-galactosidase par* P 105 kg + P 30 kg.

| | 30 mn. | 60 mn. | 90 mn. |
|---|---|---|---|
| P 30 kg | 430 | 454 | 477 |
| P 105 kg | 301 | 301 | 301 |
| P 30 kg + P 105 kg | 861 | 931 | 1 280 |
| P 30 kg + AN-3 300 | 454 | 571 | 984 |
| P 105 kg + AN-3 300 | 301 | 314 | 410 |
| P 30 kg + P 105 kg + AN-3 300 | 814 | 920 | 1 410 |
| P 30 kg + P 105 kg + AN-4 000 | 227 | 227 | 767 |

Les conditions expérimentales sont essentiellement les mêmes que celles du tableau I. Chaque système contient par millilitre : 1 μmol ATP + les autres effecteurs indiqués plus haut (²).

Nous avons alors envisagé la possibilité que ce système pourrait être constitué structurellement de ribosomes. Nos récentes expériences avec P 105 kg semblent confirmer que le système formateur de protéines spécifiques pourrait bien être constitué de ribosomes, qui, cependant, ne peuvent fonctionner qu'en présence de DNA. Si le mécanisme formateur de protéines aussi bien que la nature du produit formé par ce mécanisme était pré-établi d'avance, on ne pourrait s'attendre à aucune modification importante quantitativement ni qualitativement du fonctionnement de ce système. Or les expériences que nous avons réalisées avec les deux fractions enzymatiques démontrent que de telles modifications peuvent intervenir avec les deux systèmes.

Des expériences ont été réalisées avec les deux fractions enzymatiques provenant de la souche d'*E. coli* K-12-3300 ($i^-$, $z^+$, $y^+$) constitutive pour la β-galactosidase, et les acides nucléiques provenant de la fraction P 30 kg de la même souche et d'une souche K-12-4000 ($i^+$, $z^+$, $y^+$) inductible mais non induite. Les deux fractions enzymatiques P 30 kg et P 105 kg de K-12-3300 (utilisées simultanément) peuvent synthétiser la β-galactosidase comme nous l'avons déjà démontré. Cette synthèse est augmentée par la fraction AN de la souche 3300. Si l'on remplace les AN provenant de la souche 3300 par les AN de la souche 4000, on observe une inhibition de la formation de la β-galactosidase. Ce phénomène de l'inhibition qu'on appelle aussi répression enzymatique ([8]) est très accentué au début, et s'atténue au fur et à mesure de l'incubation. Le traitement par la RNase de la fraction des AN de (K-12-4000) ne supprime pas la répression de la formation de la β-galactosidase.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

([1]) B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1725.
([2]) B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2240.
([3]) B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1438.
([4]) B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1867.
([5]) B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2036.
([6]) M. B. HOAGLAND et P. ZAMECNICK, *Fed. Proc.*, 16, 1956, p. 197.
([7]) M. BELJANSKI et S. OCHOA, *Proc. Natl. Acad. Sc. U. S.*, 44, 1958, p. 494.
([8]) J. MONOD et F. JACOB, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1282.

(*Institut Pasteur, Garches, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Composition en acides aminés de trois échantillons de lysozyme d'œuf de poule : Nouvelle détermination du nombre de résidus de cystine.* Note (*) de Mmes **Jacqueline Jollès**, **Ida Bernier**, MM. **Juan Jauregui** et **Pierre Jollès**, présentée par M. Jacques Duclaux.

La composition quantitative en acides aminés de trois échantillons de lysozyme d'œuf de poule a été déterminée par la méthode de Moore et Stein : quatre résidus de cystine par molécule ont été trouvés et les structures chimiques des séquences qui les contiennent sont indiquées.

Le lysozyme de blanc d'œuf de poule a déjà été analysé dans un grand nombre de laboratoires (1), (2), (3), (4), (5), (6). Cependant les résultats obtenus ne concordent pas entièrement avec les données qui se dégagent de l'étude de la structure chimique (7), (8) en particulier en ce qui concerne le nombre de résidus de cystine par molécule de protéine de poids moléculaire 14 800. Le lysozyme n'a jusqu'à présent pas été soumis systématiquement à des hydrolyses acides totales de temps différents et les acides aminés n'ont pas été séparés et analysés par la méthode de Moore et Stein (9) : Thomspon (5) ne fait mention que d'une unique analyse effectuée par cette méthode après un seul temps d'hydrolyse et Monier et coll. (10) n'ont dosé que les acides aminés basiques.

Trois échantillons différents de lysozyme (Armour lots 381187 et 638040; Worthington lot LY 562), soit directement, soit après oxydation performique à — 10° (11), ont été successivement soumis à des hydrolyses acides totales (HCl 6N; 110°; tube scellé) de 18 et de 48 h. La séparation des acides aminés et les dosages ont été faits suivant la méthode de Moore, Spackman et Stein (12) en utilisant des colonnes de résine Amberlite CG-120 de 125×0,9 cm ou de 15×0,9 cm. En tenant compte, grâce aux temps d'hydrolyse différents, de la destruction survenue à certains acides aminés (acide cystéique, acide aspartique, sérine, thréonine), il est possible d'attribuer au lysozyme d'œuf de poule la formule suivante qui est la même pour les trois échantillons étudiés (les acides aminés sont exprimés en résidus par molécule) :

$Gly_{12}$, $Ala_{12}$, $Ser_{12}$, $(Cys\text{-})_8$, $Met_2$, $Thr_{7-8}$, $Pro_2$, $Val_6$, $Leu_8$, $Ileu_6$, $Phe_3$, $Tyr_3$, $Try_{5-6}$, $Asp_{22\pm1}$, $Glu_5$, $Lys_6$, $Arg_{10-11}$, $His_1$, $(NH_2)_{18}$, $(H_2O)$.

La teneur en tryptophane a été déterminée soit par spectrométrie ultraviolette (5,3 résidus), soit par la méthode de Spies et Chambers (13) (5,8 résidus).

La formule qui vient d'être établie se différencie de celles données précédemment d'une part par quelques faibles changements concernant certains acides aminés plus facilement détruits au cours de l'hydrolyse acide (Asp, Ser, Thr) et, d'autre part, par une modification intéressante

concernant la cystine : dans les échantillons étudiés comme il vient d'être dit, il n'a pas été possible de mettre en évidence 5, mais seulement 4 résidus de cystine par molécule. Tous ces résultats concordent avec les nouvelles données concernant la structure chimique du lysozyme; en particulier en ce qui concerne les résidus de cystine, il a été possible de localiser les 8 demi-résidus de cystine dans les séquences :

*Cys-*.Lys (8), (14);

(Gly, $Asp_2$, Try, *Cys-*). Arg (15);

(Ala, *Cys-*, Val). Ala. Lys. Phe (15);

*Cys-*. Glu. Leu. Ala. Ala. Ala. Met. Lys (8), (14);

Asp. ($Ala_3$, $Ser_4$, Thr, *Cys-*$_3$, Pro, Val, $Leu_3$, $Ileu_2$, $Asp_3$). Lys (15);

Gly. *Cys-*. Arg. Leu. OH (8), (14), (16).

Aucun autre peptide contenant de la cystine n'a pu être repéré. Les demi-résidus de cystine ont été caractérisés soit sous forme d'acide cystéique (14) à partir du lysozyme oxydé, soit sous forme de S-carboxyméthylcystéine (8), (17) à partir du lysozyme réduit par l'acide thioglycolique et traité par l'acide iodacétique.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) H. L. Fevold, *Adv. Prot. Chem.*, 6, 1950, p. 187.
(2) C. Fromageot et M. P. de Garilhe, *Biochim. Biophys. Acta*, 4, 1950, p. 509.
(3) J. C. Lewis, N. S. Snell, J. D. Hirschmann et H. Fraenkel-Conrat, *J. biol. Chem.*, 186, 1950, p. 23.
(4) G. L. Mills, *Biochem. J.*, 50, 1952, p. 707.
(5) A. R. Thompson, *Biochem. J.*, 60, 1955, p. 507.
(6) K. Dose et A. Caputo, *Biochem. Z.*, 328, 1956, p. 376.
(7) P. Jollès, J. Jollès et J. Jauregui, *Biochim. Biophys. Acta*, 31, 1959, p. 96.
(8) P. Jollès et J. Jollès, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1933.
(9) S. Moore et W. H. Stein, *J. biol. Chem.*, 211, 1954, p. 893.
(10) R. Monier, Y. Gendron, M. Jutisz et C. Fromageot, *Biochim. Biophys. Acta*, 8, 1952, p. 588.
(11) C. H. W. Hirs, *J. biol. Chem.*, 219, 1956, p. 611.
(12) S. Moore, D. H. Spackman et W. H. Stein, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1185.
(13) J. R. Spies et D. C. Chambers, *Anal. Chem.*, 20, 1948, p. 30; 21, 1949, p. 1249; 22, 1950, p. 1209 et 1447.
(14) J. Jollès-Thaureaux, P. Jollès et C. Fromageot, *Biochim. Biophys. Acta*, 27, 1958, p. 298.
(15) P. Jollès, J. Jollès et J. Jauregui, résultats inédits.
(16) P. Jollès, J. Thaureaux et C. Fromageot, *Arch. Biochem. Biophys.*, 69, 1957, p. 290.
(17) P. Jollès et J. Jollès, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1109.

*(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, Paris.)*

PHARMACOLOGIE. — *Hypothèse sur les mécanismes d'action des inhibiteurs de la monoamino-oxydase au niveau du système nerveux central.* Note (*) de Mmes **Jeanne Lévy** et **Estera Michel-Ber**, présentée par M. Léon Binet.

Chez la Souris, les inhibiteurs de l'amino-oxydase prolongent l'action sédative des amines biogènes par inhibition de leur désamination oxydative, entravent la potentialisation du sommeil expérimental provoquée par DOPA et 5-HTP, par inhibition de la dopadécarboxylase se montrent antagonistes de la réserpine, par diminution de la décharge des amines biogènes et par leur mise en réserve.

Les effets antidépresseurs centraux qui résultent de l'administration des inhibiteurs de l'amino-oxydase (IMAO) sont accompagnés chez l'Homme, d'effets secondaires parmi lesquels l'hypotension orthostatique se retrouve pour la plupart des composés de cette catégorie.

Une question se pose aux nombreux chercheurs : les effets cliniques sur le système nerveux central ont-ils pour cause unique l'inhibition de l'amino-oxydase qui a été à l'origine de leur usage thérapeutique ?

Pour tenter d'éclaircir le mécanisme d'action de ces inhibiteurs, nous avons comparé (tableau) les effets d'une hydrazide (iproniazide) ([1]) et d'une hydrazine (D 1514) ([2]) vis-à-vis des phénomènes de potentialisation de la durée du sommeil expérimental (provoqué par le chloral chez la Souris) d'une série d'amines biogènes, adrénaline (AD), noradrénaline (NA), dopamine (DOP), sérotonine (5-HT), tryptamine (TR), d'aminoacides précurseurs de ces amines, 3.4-dihydroxyphénylalanine (DOPA), L-tryptophane (TP), 5-hydroxytryptophane (5-HTP), d'un substrat compétitif de l'adrénaline pour l'O-méthyltransférase, le pyrogallol (PY) et d'un mobilisateur de la sérotonine et des amines catéchiques, la réserpine (R).

*Substances administrées, chez la Souris, par voie intrapéritonéale avant l'administration par voie intrapéritonéale de chloral* (325 mg/kg).

| | Amines pyrocatéchiques. | | | Amines indoliques. | | Aminoacides. | | | Inhibiteurs. | | Mobilisateur. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | AD. | NA. | DOP. | 5-HT. | TR. | DOPA. | 5-HTP. | TP. | PY. | Ipron. ([1]) D 1514 ([2]). | R. |
| Doses (mg/kg)... | 2 | 4 | 20 | 10 | 50 | 150 | 40 | 600 | 50 | 150 / 10 | 2 à 5 |
| Absence IMAO... | + | + | + | + | + | + | + | + | + | | + |
| Présence IMAO... | + | ++ | + | + | ++ | — | — | + | + | + | — |
| | ([2]) | ([2]) | ([2]) | ou ++ ([1]) | ([2]) | ([2]) | ([1]) | ou ± ([2]) | ou ++ ([2]) | | ([1]) et ([2]) |

Potentialisation, +; potentialisation augmentée, ++; potentialisation diminuée, ±; antagonisme, —.

Ces résultats conduisent aux constatations et aux hypothèses suivantes :

1° Les amines biogènes potentialisent la durée du sommeil expérimental en présence ou non des inhibiteurs de l'amino-oxydase; d'autre part, les inhibiteurs de l'amino-oxydase et le pyrogallol ([3]) — qui, par des méca-

nismes différents, diminuent le catabolisme, les premiers de 5-HT, de la tryptamine et des amines pyrocatéchiques, le second de l'adrénaline — potentialisent la durée du sommeil expérimental.

Il s'ensuit que les amines biogènes exogènes ou endogènes nous apparaissent comme douées de propriétés sédatives ([4]), soit lorsqu'elles sont administrées à la Souris en tant que substances exogènes en présence ou en l'absence des inhibiteurs de l'amino-oxydase, soit lorsque la désamination oxydative ou l'O-méthylation des amines catéchiques endogènes sont entravées, soit, enfin, lorsqu'elles persistent à l'état libre dans l'organisme ([5]) sous l'influence de la réserpine.

2° Les précurseurs des amines biogènes (DOPA, tryptophane, 5-HTP) potentialisent la durée du sommeil expérimental en l'absence des inhibiteurs de l'amino-oxydase; en présence de ceux-ci non seulement le phénomène de potentialisation ne se produit pas, mais dans certaines conditions et, au moins, avec DOPA et 5-HTP, la durée du sommeil expérimental est elle-même diminuée.

Or, les inhibiteurs de l'amino-oxydase inhibent la dopadécarboxylase ([6]). Le défaut de synthèse des amines biogènes à partir des amino-acides précurseurs pourrait expliquer l'absence de potentialisation, mais non l'antagonisme hypnotique-précurseur, qui impliquerait de plus, de la part des acides aminés eux-mêmes, une action excitante.

3° La réserpine potentialise la durée du sommeil expérimental en l'absence des inhibiteurs de l'amino-oxydase; en leur présence, le phénomène de potentialisation disparaît alors que le chloral conserve une activité hypnotique, soit identique à celle qu'il possède chez les animaux normaux, soit un peu affaiblie.

Cet effet antiréserpine peut être interprété comme résultant à la fois d'une diminution de la mobilisation des amines biogènes par la réserpine et de la faculté des cellules de l'organisme de mettre en réserve, sous l'influence des inhibiteurs de l'amino-oxydase, leurs formes libres régulièrement synthétisées.

On sait que l'iproniazide augmente le taux des amines biogènes dans le cerveau des animaux normaux et maintient dans le même organe un taux plus élevé que la normale chez les animaux réserpinés ([7]). D'autre part, Zbinden et coll. ([8]) ont déjà suggéré après leurs expériences histochimiques que, dans l'intestin et les surrénales, l'iproniazide s'oppose à la mobilisation des amines biogènes à partir de leur lieu de réserve. Enfin Gertner ([9]) a rapporté que la perfusion d'iproniazide bloque la transmission dans le ganglion cervical supérieur du Chat. D'ailleurs n'est-ce pas à une diminution de la décharge d'adrénaline qu'il faut attribuer l'hypotension orthostatique que provoquent régulièrement les inhibiteurs de l'amino-oxydase? ([10]). C'est à partir de ces différents faits que nous émettons l'hypothèse que l'action antidépressive tardive comme l'action anti-

réserpine des inhibiteurs de l'amino-oxydase traduisent un défaut d'amines endogènes et non un excès.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) BUCHEL et JEANNE LÉVY (expériences inédites).

(2) D 1514, sulfate d'alcoyl-2-hydrazine.

(3) Z. M. BACQ, L. GOSSELIN, A. DRESSE et J. RENSON, *Science*, 130, 1959, p. 423 et J. AXELROD et M. J. LAROCHE, *Science*, 130, 1959, p. 800.

(4) L'action sédative des amines biogènes s'oppose apparemment aux effets de l'adrénaline sur la substance réticulée (M. BONVALLET, P. DELL et G. HIEBEL, *Electroencephal. Clin. Neurophysiol.*, 6, 1954, p. 119).

(5) Cette hypothèse n'est pas en désaccord avec l'école de Brodie qui attribue les effets sédatifs prolongés de la réserpine à la sérotonine qui se trouve à l'état libre, à faibles concentrations. Elle n'est pas en accord avec l'hypothèse de B. BRODIE, S. SPECTOR et SHORE (*Pharmacol. Rev.*, 11, 1959, p. 548 et *Ann. N. Y. Acad. Science*, 80, 1959, p. 609) qui admettent que l'état d'excitation atteint en présence d'iproniazide ou d'autres inhibiteurs de l'amino-oxydase est dû à une élévation de la concentration des amines pyrocatéchiques libres.

(6) M. E. GREIG, R. A. WALK et A. J. GIBBONS, *J. Pharmacol.*, 127, 1959, p. 110, montrent que l'iproniazide inhibe la dopadécarboxylase et B. DUBNICK, G. A. LEESON et G. E. PHILLIPS, *Fed. Proc.*, 18, 1959, p. 218, ont constaté que la β-phényléthylhydrazine inhibe la 5-HTP décarboxylase.

(7) N. T. KARKI et M. K. PAASONEN, *Acta Pharmacol. Toxicol.*, 16, 1959, p. 20 D. J. PROCKOP, P. A. SHORE et B. B. BRODIE, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 80, 1959, p. 643.

(8) G. ZBINDEN, A. PLETSCHER et A. STUDER, *Klin. Wschr.*, 1957, p. 565 et G. ZBINDEN et A. STUDER, *Experient.*, 14, 1958, p. 201.

(9) S. B. GERTNER, *Nature*, Londres, 183, 1959, p. 750.

(10) R. B. HICKLER, R. E. WELLS, H. R. TYLER et J. T. HAMLIN, *Amer. J. Med.*, 26, 1959, p. 410.

SÉROLOGIE. — *Isolement du séromucoïde* $\beta_1$ ($\beta_{1A}$-*globuline*). *Étude de son pouvoir de liaison avec les chromoprotéides.* Note (*) de MM. **Gérard Biserte, Raymond Havez,** Mme **Annette Hayem** et M. **Jean Laturaze** [1], présentée par M. Maurice Lemoigne.

Une $\beta_1$-globuline du sérum sanguin possède un pouvoir de liaison avec l'hémoglobine, la myoglobine et le cytochrome *c*. Elle a été isolée de liquides d'ascite cancéreuse. De nature glycoprotéidique, elle est perchlorosoluble et correspond à l'arc de précipitation de la $\beta_{1A}$-globuline du diagramme immuno-électrophorétique du sérum. Elle ne possède aucun rapport antigénique avec les autres séromucoïdes (orosomucoïde, haptoglobines), ni avec la transferrine.

Dans cette Note, nous décrivons l'isolement et la caractérisation du séromucoïde $\beta_1$, qui correspond à la $\beta_{1A}$-globuline du diagramme immuno-électrophorétique en gélose du sérum sanguin humain.

A. *Caractérisation du séromucoïde* $\beta_1$ *par son pouvoir de liaison avec les chromoprotéides.* — La capacité de liaison de l'haptoglobine avec l'hémoglobine a été démontrée par Polonovski et Jayle [2]. Javid, Fischer et Spaet [3] ont signalé récemment que cette propriété ne se manifestait pas vis-à-vis de la myoglobine. Nous avons confirmé ces résultats et constaté en outre que les haptoglobines ne se liaient pas au cytochrome *c* de Cheval.

Par électrophorèse sur papier en tampon de pH 6,9 on peut démontrer l'existence d'une globuline sérique humaine possédant la propriété de se lier avec le cytochrome *c* et la myoglobine.

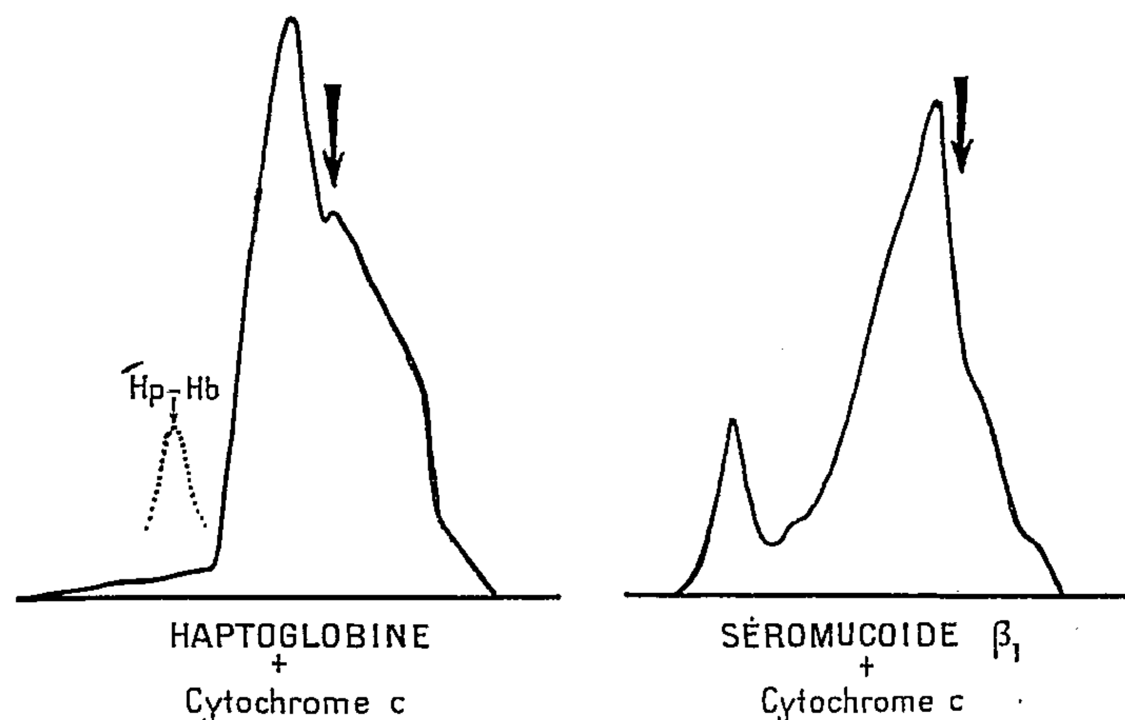



Fig. 1. — Enregistrement photodensitométrique des électrophorégrammes sur papier à pH 6,9 obtenus à partir d'une solution d'haptoglobine (haptoglobine monomère) additionnée de cytochrome *c* de Cheval (*à gauche*) et d'une solution de séromucoïde $\beta_1$ additionnée de cytochrome *c* de Cheval (*à droite*). La révélation des chromoprotéides est obtenue par le réactif à l'*o*-dianisidine. Les flèches indiquent le point de dépôt des solutions. L'haptoglobine ne se lie pas au cytochrome *c*, contrairement au séromucoïde $\beta_1$, dont le complexe donne une fraction anodique bien homogène. La position de l'haptoglobine (déterminée sous la forme d'un complexe haptoglobine-hémoglobine) est indiquée en pointillé sur la partie gauche de la figure (Hp-Hb).

B. *Étude immunoélectrophorétique des globulines liées aux chromoprotéides.* — On ajoute à trois échantillons de sérum les trois chromoprotéides étudiés (hémoglobine, myoglobine, cytochrome *c*). Lorsque la saturation du pouvoir de liaison est obtenue, on réalise une immunoélectrophorèse sur plaque de gélose tamponnée à pH 8,2, la révélation étant effectuée à l'aide d'un sérum équin antiprotéines sériques humaines, et le chromoprotéide lié à la globuline étant caractérisé par la réaction à la benzidine. On peut ainsi observer la liaison de l'hémoglobine avec deux arcs de précipitation diffé-

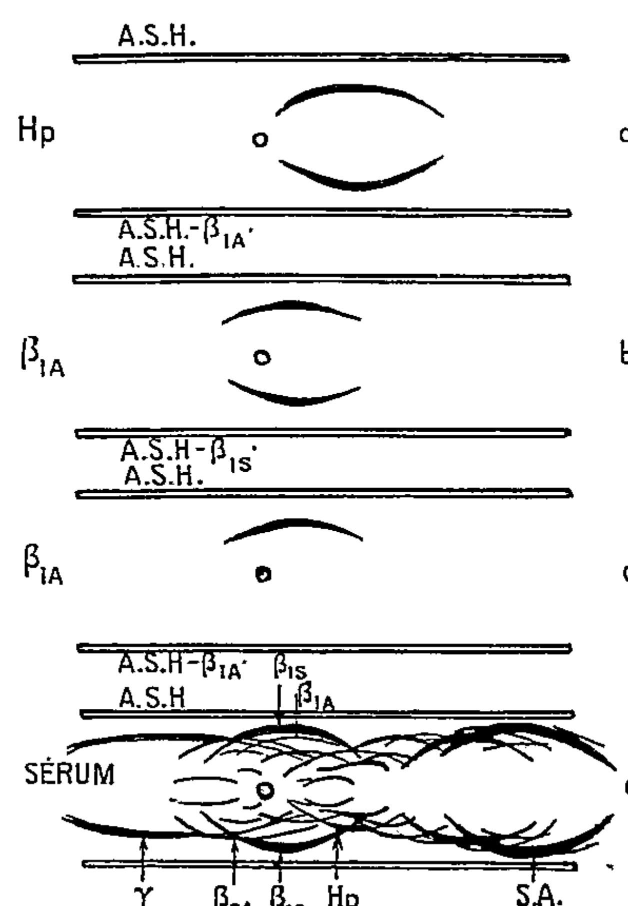



Fig. 2.

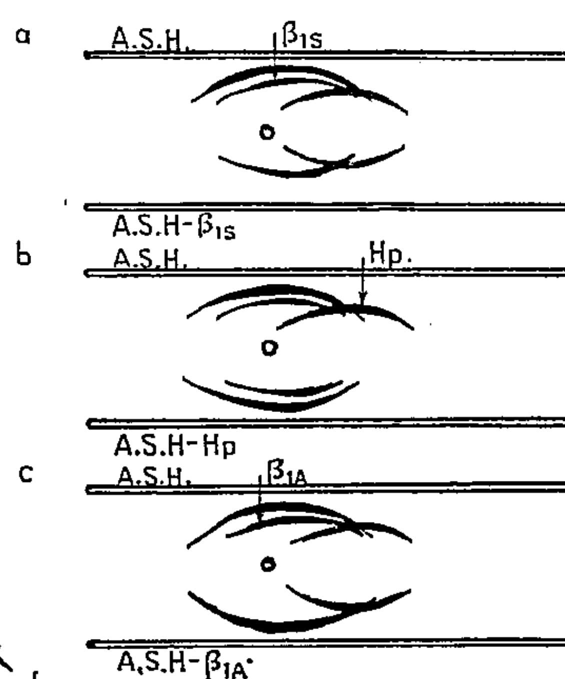



Fig. 3.

Fig. 2. — Étude immunoélectrophorétique de l'haptoglobine (*a*) et du séromucoïde $\beta_1$ (*b* et *c*), réalisée avec divers immunsérums : A. S. H., antisérum humain normal (Institut Pasteur de Paris); A. S. H.-$\beta_{1A}$, antisérum humain normal épuisé par une préparation pure de séromucoïde $\beta_1$; A. S. H.-$\beta_{1S}$, antisérum humain normal épuisé par une préparation pure de $\beta_{1A}$-globuline (sidérophiline ou transferrine).

La localisation du séromucoïde $\beta_1$ dans le diagramme immunoélectrophorétique complet du sérum est effectuée en comparant les révélations obtenues avec un antisérum humain normal (A. S. H.) et cet immunsérum épuisé par le séromucoïde $\beta_1$ : il correspond à la $\beta_{1A}$-globuline (*d*).

Fig. 3. — Positions respectives en électrophorèse en gélose de l'haptoglobine, du séromucoïde $\beta_1$ ($\beta_{1A}$-globuline) et de la sidérophiline ($\beta_{1S}$-globuline) obtenues par des révélations comparatives d'un mélange de ces trois globulines pures et étudiées avec un même antisérum humain normal (A. S. H.) épuisé successivement par chacune d'elles. A. S. H.-$\beta_{1S}$ et A. S. H.-$\beta_{1A}$ : *voir* légende de la figure 2; A. S. H.-Hp, antisérum humain normal épuisé par l'haptoglobine.

rents : une $\alpha_2$-globuline, qui correspond aux haptoglobines, et une $\beta_1$-globuline dont l'arc de précipitation, parallèle à celui de la transferrine et inclus dans sa concavité (*fig.* 3) correspond à ce qu'on appelle habituellement $\beta_{1A}$-globuline [4]. La fixation du cytochrome *c* et de la myoglobine de Cheval n'est observée qu'au niveau de cette $\beta_{1A}$-globuline, qui se caractérise donc par son pouvoir de liaison avec *les trois* chromoprotéides (*fig.* 1).

C. *Isolement du séromucoïde* $\beta_1$ ($\beta_{1A}$-*globuline*). — L'isolement de la $\beta_{1A}$-globuline a été réalisé à partir de liquides d'ascite cancéreuse par fractionnement au sulfate d'ammonium, suivant la méthode préconisée par Weimer, Mehl et Winzler (5) pour la préparation de l'orosomucoïde. Un des précipités contient exclusivement des séromucoïdes perchloro-solubles, qui sont ensuite fractionnés sur colonne de *DEAE*-cellulose (6).

D. *Propriétés et caractérisation immunologique du séromucoïde* $\beta_1$. — La préparation pure possède les propriétés décrites ci-dessus et se comporte comme un séromucoïde. Elle a permis d'épuiser un antisérum humain normal (*fig.* 2) avec lequel nous avons confirmé son identité avec la $\beta_{1A}$-globuline (*fig.* 2 *d*) et sa présence dans le filtrat de déprotéinisation. L'absence de déterminant antigénique commun entre ce séromucoïde, les haptoglobines et la transferrine (sidérophiline ou $\beta_{1S}$-globuline) peut être établie à l'aide d'antisérum humain épuisé par ces globulines isolées pures (*fig.* 2 *a* et 2 *b*). Un mélange de ces trois globulines pures révélé par un immunsérum épuisé successivement par chacune d'elles permet de préciser leurs positions relatives en électrophorèse en gélose et de confirmer leurs particularités antigéniques (*fig.* 3).

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle M. Devys.

(2) M. Polonovski et M. F. Jayle, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 517.

(3) J. Javid, D. S. Fischer et T. H. Spaet, *Blood*, 14, 1959, p. 683.

(4) J. Polonovski, G. Lévy et R. Wald, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1319.

(5) H. E. Weimer, J. W. Mehl et R. J. Winzler, *J. Biol. Chem.*, 185, 1950, p. 561.

(6) E. A. Peterson et H. A. Sober, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 751.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
*Faculté de Médecine et de Pharmacie, Lille.*)

SÉROLOGIE. — *Nouveaux développements de la méthode des complexes vaccino-aphteux.* Note (*) de M. **Claude Belin**, présentée par M. Clément Bressou.

La culture *in vivo* sur bovin du virus aphteux, selon la méthode des complexes vaccino-aphteux (méthode Belin), a permis, au cours des dernières années, en France, la préparation de plusieurs millions de doses de vaccin antiaphteux, sous contrôle de l'État.

Les complexes vaccino-aphteux restent la source la plus abondante actuellement connue de virus aphteux cultivé *in vivo* (700 g environ en moyenne par bovin producteur). Sous l'angle économique, ce rendement se révèle aisément comparable à celui de la culture *in vitro*, et ce procédé implique l'utilisation d'un nombre d'animaux sains très inférieur.

Les recherches poursuivies en permanence sur ce sujet nous ont amené à reconnaître la possibilité d'augmenter considérablement le rendement en virus, en raisonnant par analogie avec les caractéristiques de la culture, selon Waldmann.

Dans ce cas, on transforme toute la face dorsale de la langue de l'animal producteur en un aphte énorme, et l'on recueille :

*a.* La lymphe chargée de débris cellulaires contenue dans cet aphte;

*b.* Les « fongosités » qui correspondent à la dissociation et à la dégénérescence des cellules malpighiennes;

*c.* Toute la muqueuse linguale (chorion et couches cornées) constituant la calotte de l'aphte.

On appelle « virus » l'ensemble de ces éléments et le poids de « virus » récolté est constitué par la somme des poids de ces trois produits, dont la muqueuse linguale représente la presque totalité.

Il est à remarquer que seules les couches profondes de cette muqueuse immédiatement au contact du corps muqueux de Malpighi peuvent être favorables à la culture du virus. Cependant, les titrages de broyats de l'ensemble montrent que les cellules de la muqueuse en général sont riches en virus. On peut penser que ces cellules, dont la plupart sont inaptes à la culture du virus, s'en sont chargées passivement à son contact.

Dans le cas de la culture selon la méthode des complexes vaccino-aphteux, la situation est inversée dans l'espace. Les scarifications cutanées mettent à nu les cellules malpighiennes, dont la prolifération est vivement excitée par la culture du virus vaccinal. Le virus aphteux inoculé par ailleurs vient à son tour, par généralisation sanguine, cultiver dans ces cellules en multiplication active et bloquer la culture du virus vaccinal, ainsi que le prouvent tant l'évolution macroscopique des lésions que les titrages des deux virus. Les complexes vaccino-aphteux se présentent sous la forme d'un enduit cutané, qui est l'homologue des « fongosités » qu'on

trouve au fond des aphtes provoqués dans la méthode Waldmann. La situation est donc bien inversée, puisque ces « fongosités » qui constituent les complexes vaccino-aphteux se trouvent en surface imprégnées de lymphe.

En poursuivant l'analogie, on pouvait se demander si les couches cutanées situées entre le corps muqueux de Malpighi et la surface cutanée recouverte par les complexes ne se chargeaient pas passivement de virus aphteux au cours de la culture, au même titre que les cellules de la muqueuse linguale dans la culture selon Waldmann.

Un appareil tranchant a été réalisé, qui permet, grâce à une garde soigneusement réglée, de prélever ces couches cutanées superficielles. Des titrages de broyats de ces couches cutanées ont permis de vérifier leur richesse en virus aphteux, qui s'est révélée équivalente à celle des complexes vaccino-aphteux ou à celle du « virus » cultivé selon Waldmann.

L'analogie s'est complétée, enfin, par la préparation, après extraction de cet antigène et conformément aux normes internationales, de vaccin dont la valeur immunisante s'est montrée très satisfaisante.

Le poids de « virus » récolté (complexes vaccino-aphteux et couches cutanées) s'élève en moyenne à 2 kg environ par bovin.

Cette méthode dont nous poursuivons l'étude peut permettre de limiter à quelques milliers d'animaux, faciles à prélever dans un seul département indemne, le nombre des bovins nécessaires à la fabrication des quantités de vaccin suffisantes pour immuniser un cheptel de l'importance de celui de la France.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

MICROBIOLOGIE. — *Obtention d'un substrat purifié du lysozyme à partir de* Micrococcus lysodeikticus. Note (*) de MM. **Louis Colobert** et **Guy Dirheimer**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La méthode de Meyer et Hahnel ([1]) déjà améliorée par Schutte et Krisch ([2]) pour préparer un substrat du lysozyme à partir de *Micrococcus lysodeikticus*, a été reprise. L'usage d'une chromatographie frontale sur diéthylaminoéthyl-cellulose a permis de l'obtenir sous une forme probablement pure. Il s'agit d'un glycopeptide riche en glucosamine et en acide muramique.

Il est difficile de préparer un substrat soluble du lysozyme à partir de *Micrococcus lysodeikticus* à cause de l'extrême résistance mécanique et chimique de la paroi. Dans le procédé de Meyer et Hahnel ([1]), amélioré par Schutte et Krisch ([2]), on réalise une longue hydrolyse par la soude en l'absence d'oxygène; mais l'étude électrophorétique du produit obtenu dans ces conditions, nous a montré que ce dernier était en réalité un mélange d'au moins deux substances à points isoélectriques situés dans la zone acide. Il nous a été possible de les séparer par chromatographie frontale sur diéthylaminoéthylcellulose ([3]) : on charge une colonne de 6,4 mm de diamètre et 270 mm de hauteur, équilibrée en tampon phosphate monopotassique disodique 0,066 M de pH 7,17, avec 24 mg de produit impur préparé selon Schutte et Krisch en solution à 0,4 % dans le tampon. Dans ces conditions, un des constituants aucunement retenu sur la colonne, en sort dès qu'on perfuse celle-ci avec le tampon. Cette fraction sur laquelle le lysozyme est sans action, représente environ 50 % des glucides totaux titrés par la méthode à l'anthrone. Quand la colonne en est entièrement débarrassée, on élue une part des constituants retenus, par perfusion à l'aide d'un tampon acide citrique-acide chlorhydrique 0,1 M de pH 2,8. Cette fraction représente le substrat du lysozyme et constitue environ 30 % de la masse du produit de départ.

Le constituant élué à pH 2,8 paraît homogène si on la rechromatographie ou si l'on étudie son comportement électrophorétique. Il donne des solutions visqueuses, ainsi une solution titrant 540 µg de glucides par millilitre (dosés à l'orcinol et exprimés en glucose), présente à 33° une viscosité relative de 1,63 par rapport à l'eau pure. Le lysozyme abaisse progressivement celle-ci; à la concentration de 10 µg/ml, il la fait tomber à 1,38 en 15 mn et au voisinage de l'unité en 1 h environ.

Cette substance paraît être un glucopeptide. Le dosage direct des glucides permet d'évaluer ceux-ci à 18,4 % par la méthode à l'anthrone et à 19,3 % par la méthode à l'orcinol (exprimé en glucose), mais les hexoses aminés échappent à ce dosage. On a apprécié ceux-ci par la technique d'Elson Morgan modifiée par Boas ([4]). Exprimés en glucosamine

ils représentent 18,7 % de la masse totale; cependant, la présence de quantités importantes d'acide muramique fait qu'en réalité ils représentent une proportion certainement très supérieure. La chromatographie sur papier a permis de caractériser la glucosamine, l'acide muramique, le glucose; d'autre part, la présence de fucose est probable, celui-ci se trouverait dans la proportion de 1,36 % par rapport au glucose. Le lysozyme a pour effet de libérer de leurs liaisons une partie de ces glucides : au bout de 15 h à 37°, l'hydrolyse enzymatique porte sur 61 % de ceux-ci. Pour 8,51 mg de substrat, l'augmentation du pouvoir réducteur exprimé en glucose correspondrait à celui de 1,055 mg de glucose. Quant à la fraction peptidique, elle se montre constituée d'acide glutamique, de lysine, d'alanine en quantités importantes et en quantité moindre de glycocolle.

Tous les constituants ainsi mis en évidence avaient déjà été identifiés dans la paroi totale ([5]). La présence en quantité importante de glucosamine et d'acide muramique est conforme avec ce qu'on sait de la spécificité d'action du lysozyme ([6]). Dans son ensemble, ce glucopeptide a une composition analogue à celle prêtée par E. Work au « constituant fondamental de la structure pariétale » ([7]) de qui dépendraient les propriétés mécaniques des parois ectoplasmiques et notamment la rigidité. Dans ces conditions on comprend comment l'hydrolyse du substrat par le lysozyme aboutit à la destruction de la paroi et à la lyse consécutive de la bactérie entière.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

([1]) K. Meyer et E. Hahnel, *J. Biol. Chem.*, 163, 1946, p. 723.
([2]) E. Schutte et K. Krisch, *Z. Physiol. Chem.*, 311, 1958, p. 121.
([3]) Sélectacel D. E. A. E. fourni par Brown Company, Berlin (U. S. A.).
([4]) N. F. Boas, *J. Biol. Chem.*, 204, 1953, p. 553.
([5]) M. R. Perkins et M. J. Rogers, *Biochem. J.*, 69, 1958, p. 15 P-16 P.
([6]) M. R. J. Salton et J. M. Ghuysen, *Biochim. Biophys. Acta*, 36, 1959, p. 552.
([7]) E. Work, *Nature*, 179, 1957, p. 841.

(*Laboratoire de Bactériologie de la Section technique de Recherches et d'Études des Services de Santé des Armées, Lyon,* 3e.)

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 15 m.

R. C.



# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 18 JANVIER 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

---

M. **MAURICE ROY** rend compte à l'Académie du 1^er^ **COLLOQUE INTERNATIONAL DE RECHERCHE SPATIALE** qui vient de se tenir à Nice du 11 au 15 janvier 1960 :

Organisé par COSPAR, c'est-à-dire par le Comité de Recherche Spatiale qui constitue un Comité spécial du Conseil International des Unions Scientifiques, ce Colloque était la première manifestation exclusivement scientifique de ce genre.

Il s'est tenu au Centre Universitaire Méditerranéen et son organisation sur place, qui était excellente, doit beaucoup, et j'ai plaisir à le signaler ici, à M. le Professeur Fehrenbach et à ses collaborateurs.

Le Colloque a réuni 300 participants environ, dont 225 délégués officiels de 18 nations. Une centaine de Communications ont été présentées. Un certain nombre d'équipements scientifiques utilisés dans les recherches en question étaient exposés par plusieurs pays.

Les Communications ont porté sur les objets les plus divers des recherches accomplies, surtout dans les deux dernières années au moyen, soit de fusées d'exploration de l'atmosphère et de l'exosphère, soit de satellites artificiels et engins cosmiques : pression, densité, température et composition de l'atmosphère, champ magnétique et champ électrique de la Terre, ionosphère, ceinture de radiations intenses autour de la Terre, rayons cosmiques, radiations ultraviolettes, X et $\gamma$ du Soleil, interaction de l'activité solaire, des ceintures de Van Allen et de l'ionosphère, luminescence du ciel nocturne, micrométéorites, propagation d'ondes radioélectriques, etc. Une part significative des réunions a été consacrée aux problèmes biologiques concernant le transport d'êtres vivants dans l'espace et les possibilités de contamination réciproque de la Terre et d'autres planètes en relation avec les expériences et voyages spatiaux.

Dans un climat intellectuel serein, mais un climat extérieur détestable et tout à fait inhabituel sur la Côte d'Azur, des précisions très intéressantes ont été apportées sur des recherches toutes récentes.

L'interprétation, qui sur de nombreux points débute seulement, des

innombrables résultats expérimentaux accumulés depuis deux ans, a été soumise à une discussion très objective et à des échanges de vues très instructifs, qui ont confirmé le démarrage d'une réelle coopération scientifique très largement internationale.

Notre pays peut se féliciter que cette réunion scientifique de haute qualité, première de l'espèce, se soit déroulée à Nice et dans des conditions sympathiquement appréciées par les participants.

J'ajoute que COSPAR, reconstitué avec une nouvelle charte très généralement approuvée, a tenu pendant la même période une session officielle, au cours de laquelle son organisation a été mise au point selon cette nouvelle charte et l'ordre de ses prochains travaux a été fixé.

En outre, et en tant que représentant à COSPAR de l'Union Internationale de Mécanique Théorique et Appliquée, je me suis vu élire par mes Collègues Membre du nouveau Bureau de COSPAR.

## CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Bernard Decaux** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géographie et Navigation, par la mort de M. *Georges Durand-Viel.*

M. **Jules Rouch** adresse en hommage à l'Académie un fascicule intitulé : *Mesures du champ électrique de l'atmosphère à Monaco.*

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **Robert Courrier** :

Une série de tirages à part des travaux d'Histologie de M. Maurice Chèvremont.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Pierre Monnet. *L'insolation, sa mesure et son dosage* (deux fascicules).

2° K. Šteins. *On the Origin of Comets with almost Circular Orbits.*

3° Mario A. Garcia Gamboa. *Juan Palfyn (El celebre anatomista Gantes).*

4° Panstwowy Instytut hydrologiczno-meteorologiczny (Warszawa). *Klasyfikacja dziesietna dla hydrologow (Decimal classification for hydrologists).* Opracowal Mgr Leon Kwasnik.

5° Travaux de l'Institut scientifique chérifien. Série botanique. 13. *Recherches phytogéographiques sur l'étage de végétation méditerranéen aride (sous-étage chaud) au Maroc occidental*, par Robert Nègre. Texte; Cartes et tableaux.

## DÉSIGNATIONS.

M. le **Ministre des Finances et des Affaires économiques** invite l'Académie à désigner deux de ses Membres qui occuperont, dans la **Commission de contrôle de la circulation monétaire**, les places vacantes par l'expiration des pouvoirs de M. *Marcel Delépine* et la mort de M. *Paul Lebeau.*

Par l'unanimité des suffrages exprimés, M. **Marcel Delépine** est réélu et M. **Louis Hackspill** est élu Membres de cette Commission pour une période de trois ans.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *A propos de la Note de Mme Phelouzat : Étude morphologique d'une poire prolifère*, Pirus communis *L.* Note (*) de M. **Lucien Plantefol.**

L'étude morphologique d'une poire très anormale confirme les rôles respectifs de l'anneau initial et du méristème d'attente dans la formation de la fleur et suggère un rôle des sépales, dans la formation de l'ovaire, chez les *Pirus*, plus important qu'on ne le croit généralement.

Je tiens à souligner l'importance de l'observation morphologique faite sur une poire très anormale par Mme Phelouzat (1). On n'hésitera pas à qualifier cet objet tératologique de *prolifération.* Les proliférations sont parmi les anomalies les plus frappantes qu'on rencontre chez les Végétaux. Le cas classique est celui des roses prolifères. Normalement, chez les Rosiers à grosses fleurs, le rameau, garni des feuilles composées, se termine, après deux préfeuilles de forme simple, par une fleur dont les pièces, sépales, pétales, étamines, carpelles, sont disposées circulairement autour de l'axe. Dans une rose prolifère, cette fleur qui devrait être terminale est d'abord normale par ses sépales, ses pétales, ses étamines, mais de la partie centrale de la fleur, après formation possible de quelques carpelles, sort un axe nouveau qui est d'abord végétatif et porte des feuilles, et qui se termine généralement par une fleur absolument normale.

L'intérêt scientifique des anomalies, c'est que, construites par les constructeurs habituels des organes, par les points végétatifs de l'extrémité des tiges, dans le cas présent, elles révèlent des caractères essentiels du fonctionnement ontogénique normal : une théorie visant à expliquer le fonctionnement du point végétatif ne saurait avoir aucune chance d'être exacte si elle ne peut expliquer la genèse de l'anomalie d'une manière simple, à un facteur près pour ainsi dire, par rapport au normal.

Les études ontogéniques sur le fonctionnement des points végétatifs dans la croissance de la tige feuillée et dans la formation de la fleur terminale, de la rose en particulier, ont montré l'inexactitude de la théorie classique des initiales apicales. Il n'y a pas d'initiales apicales en action tant que la croissance est végétative, mais un *anneau initial* qui donne des feuilles et qui se régénère par des divisions cellulaires très actives, tandis que la zone apicale est pratiquement sans divisions. Au moment de la formation de la fleur terminale, l'anneau initial donne encore naissance

aux sépales et, d'une manière un peu différente de la formation des feuilles, aux pétales. Les étamines, les carpelles ne proviennent pas de l'anneau initial, mais du tissu apical, tissu beaucoup moins méristématique que l'anneau initial, s'accroissant extrêmement lentement jusqu'au moment de la floraison où, devenant actif, il fournit étamines et carpelles. Il a été très justement nommé par R. Buvat *méristème d'attente.*

Pour qu'une rose devienne prolifère, il faut que, après formation d'étamines et même de carpelles, la partie centrale du méristème d'attente s'accroisse, fasse retour à l'état végétatif, redonnant un nouvel anneau initial, et reforme en son centre une masse suffisante de méristème d'attente pour fournir à la deuxième fleur ses étamines et ses carpelles.

La poire prolifère étudiée par M[me] Phelouzat a une genèse un peu différente de celle de la rose prolifère. Et d'abord elle est moins profondément prolifère qu'elle. Elle ne revient pas à la phase végétative vraie, qui donne des feuilles; il n'y a pas, au-dessus d'une première poire presque normale, de la tige de Poirier portant des feuilles et se terminant par une poire nouvelle. Il y a au total prolifération du sommet d'une poire en une poire nouvelle et prolifération de celle-ci en une troisième. Mais il ne s'agit pas de poires complètes avec étamines et carpelles. La première et la seconde, dont l'œil est très largement dilaté par la prolifération, n'ont comporté que les pièces produites par l'anneau initial, des sépales qui persistent tous, comme ils persistent autour de l'œil d'une poire mûre, des pétales, généralement tombés, comme ils tombent après la floraison, mais dont deux sont demeurés attachés, à côté des sépales de la première poire. Aucune étamine, aucun carpelle à ces niveaux inférieurs.

Au contraire, la poire terminale est complète, avec étamines et carpelles. Elle équivaut sans doute à deux fleurs télescopées, car elle comporte autour de l'œil 10 sépales $(6 + 4)$ sur deux circonférences concentriques très rapprochées. Elle montre encore quatre pétales desséchés et six étamines desséchées elles aussi; d'autres étamines sont certainement tombées, comme elles font normalement après la floraison et il est impossible d'en déterminer le nombre; enfin une coupe transversale près de l'œil révèle quatre loges où auraient pu se développer des pépins, c'est-à-dire quatre carpelles.

Ainsi la prolifération s'est produite sans affecter apparemment le méristème d'attente qui a donné en une seule fois, comme normalement, des étamines et un verticille de carpelles, d'ailleurs incomplet.

On peut interpréter de deux manières la genèse de ce que montre cette observation, en se souvenant d'ailleurs que cette fleur de Poirier n'était pas nécessairement la fleur terminale du corymbe : ou bien une prolifération a, deux ou même trois fois de suite, à partir du méristème d'attente, recréé un anneau initial, après que le précédent eût achevé son fonctionnement normal; ou bien sans discontinuité, l'anneau initial s'est régénéré durant cette phase florale, au contraire de ce qui se passe normalement quand se

forme la fleur et suivant le mode réalisé durant le fonctionnement végétatif où il donne les feuilles, et crée les hélices foliaires.

L'image la plus importante est la coupe longitudinale du fruit : un groupe de faisceaux libéro-ligneux axial le traverse suivant sa longueur et se termine au contact avec les loges des quatre carpelles près de l'œil du fruit : l'absence d'une partie carpellaire dans les deux étages inférieurs est indiscutable. Elle rend très vraisemblable que la part des feuilles sépalaires charnues, étroitement fusionnées, est, dans la constitution de l'ovaire du Poirier, puis du fruit, plus importante qu'on ne le croit généralement et celle des carpelles moins importante.

Mais surtout elle montre l'indépendance qui existe entre la partie foliaire et la partie florale qui paraissent intimement mêlées dans la fleur comme dans le fruit du Poirier et qui traduit l'opposition entre l'anneau initial et le méristème d'attente. Le caractère foliaire des sépales est d'ailleurs progressivement accentué du bas vers le haut de ce fruit anormal. Dans le verticille inférieur, les sépales qui forment la partie charnue, externe, du fruit sont totalement confondus sans qu'on aperçoive leurs limites plus que dans une poire normale; dans la partie moyenne, sensiblement cylindrique, les sépales sont nettement délimités, comme certains segments foliaires sur les tiges, par une ligne visible à la surface du fruit; à l'étage terminal qui rappelle un fruit à côtes, les sépales, bombées, sont plus indépendants encore.

(*) Séance du 11 janvier 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 570.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Isolement des hormones hypophysaires : purification de l'hormone folliculo-stimulante de mouton* (1). Note (*) de MM. **Marian Jutisz**, **Claude Hermier**, Mme **Andrée Colonge** et M. **Robert Courrier**.

Un procédé d'extraction de l'ensemble des hormones préhypophysaires de mouton est décrit. La F. S. H. est séparée à partir du milieu d'extraction tout en respectant l'intégrité des autres hormones. Elle est purifiée par précipitation au sulfate d'ammonium, à l'alcool en présence d'acétate de zinc, et par chromatographie sur Amberlite IRC-50.

C'est dans le but d'extraire au cours d'une même opération, et avec un bon rendement, l'ensemble des hormones préhypophysaires et de les séparer que nous avons entrepris ce travail. Si certaines hormones hypophysaires ont été obtenues à l'état pur, la purification d'autres hormones, telles que la F. S. H., l'I. C. S. H., la T. S. H., n'a pas encore été achevée. Leur obtention à l'état pur permettrait de les individualiser et d'aborder l'étude de leur structure chimique en relation avec leur activité biologique.

Deux procédés d'extraction et de séparation de l'ensemble des hormones hypophysaires ont été décrits jusqu'à présent : l'un déjà ancien (1940), dû à Fevold et à ses collaborateurs (2), fait appel à une précipitation fractionnée au sulfate d'ammonium; l'autre, plus récent, de S. Ellis (3), tout en s'inspirant au départ de ce premier procédé, permet une purification plus poussée de certaines hormones, telles que la F. S. H., l'I. C. S. H. et la T. S. H. La plupart des méthodes se contentent cependant de la récupération d'une ou de deux hormones, en négligeant complètement les autres constituants hypophysaires. [*Voir* les revues de Li (4), (5), de Behrens et Bromer (6) et de Steelman et Segaloff (7).]

Le fractionnement d'un extrait brut d'hypophyse en plusieurs constituants hormonaux implique un travail par étapes. Dans un premier temps, nous nous sommes efforcés de préparer une F. S. H. hautement purifiée tout en sauvegardant les fractions susceptibles de contenir d'autres hormones. La première partie de notre procédé, c'est-à-dire l'extraction à partir de la poudre d'hypophyses et la précipitation fractionnée au sulfate d'ammonium, est fondée essentiellement sur des données de Fevold et coll. (2) et de Ellis (3). Nous avons amélioré le rendement en hormones au cours de l'extraction en traitant la poudre hypophysaire par du butanol.

Dosages biologiques. — *F. S. H.* — La méthode de Steelman et Pohley (8) a été utilisée. Les rats femelles Wistar de 21 jours reçoivent par injection sous-cutanée, six doses de 0,5 ml (deux doses journalières) comprenant la F. S. H. associée à 25 U. I. de H. C. G. Les animaux témoins reçoivent une dose totale de 25 U. I. de H. C. G. L'autopsie est faite le 4e jour. Les ovaires sont pesés à l'état frais. Les unités de F. S. H.

ont été définies d'après la méthode de Finney et coll. (9) : Une unité (Slope Unit) = $(P - p)/E$ où $P - p$ est la différence en milligrammes entre le poids des ovaires des animaux injectés de F. S. H. et celui des animaux témoins, E est la dose totale injectée de F. S. H. en milligrammes.

*I. C. S. H.* — La méthode de Greep et coll. (10) a été utilisée. Les rats mâles Wistar sont hypophysectomisés à 24 jours. 4 jours après, ils reçoivent par injection sous-cutanée huit doses de 0,5 ml (deux doses journalières) d'I. C. S. H. L'autopsie est pratiquée un jour après la dernière injection. Les prostates ventrales sont fixées pendant une nuit dans le liquide de Bouin avant d'être pesées. Les unités d'I. C. S. H. ont été définies d'après Squire et Li (11) en se servant d'un standard fourni par ces auteurs. Une unité est la quantité d'I. C. S. H. permettant de doubler le poids de la prostate ventrale des animaux injectés par rapport aux animaux témoins non injectés.

Préparation de la poudre d'hypophyse. — Les hypophyses congelées de mouton sont triées rapidement et broyées à 0° C. Le broyat (1 kg) est traité par 10 l d'acétone refroidie à — 10° C, puis lavé par l'acétone et par l'éther (12) à — 10° C et séché à l'air. Le produit sec (environ 230 g) est broyé dans un mortier et tamisé pour éliminer les tissus d'aspect fibreux (essentiellement la posthypophyse). La poudre est ensuite extraite à — 10° C pendant 1 h 30 par 1000 ml de butanol de synthèse, purifié. On filtre sur büchner dans une chambre froide à 4° C, puis on lave le gâteau par l'acétone et par l'éther à — 10° C jusqu'à l'élimination complète du butanol. La poudre est séchée à l'air. Le traitement au butanol a pour objet de détruire certains complexes lipido-protéiques particulièrement résistants (13).

Extraction. — Les opérations qui suivent sont faites en chambre froide à 4° C. La poudre est extraite par une solution de sulfate d'ammonium 0,1 M à pH 7,5 (3); la première fois par 3,5 l pendant 10 à 15 h, la deuxième fois par 1 l pendant 3 à 4 h. On centrifuge après chaque traitement et l'on réunit les surnageants (S I) qu'on acidifie à pH 4,9 (14) par HCl 2 N. On centrifuge après quelques heures : le résidu (R II), devant contenir essentiellement l'A. C. T. H. et la L. T. H. (2), (3) est lavé à l'acétone et séché sous vide; le surnageant (S II) est ajusté à pH 7,5 par NaOH 2 N et traité par du sulfate d'ammonium solide jusqu'à une concentration 2,2 M. Après une nuit, on centrifuge : le résidu (R III), enrichi en I. C. S. H., T. S. H. et G. H. (2), (3) est dialysé et lyophilisé; le surnageant (S III) est traité par du sulfate d'ammonium solide jusqu'à 3,8 M, à pH 7. On centrifuge après 1 à 2 h : le surnageant est écarté et le résidu est repris par 500 ml d'eau (solution de 1 à 1,2 % en protéines) et traité par un volume égal d'une solution 4 M de sulfate d'ammonium à pH 5. On centrifuge après une nuit : le résidu, après la dialyse et la lyophilisation, est joint à R III; le surnageant est amené à une concentration 3,2 M en sulfate d'ammonium à pH 4. On centrifuge après quelques

heures et le résidu (S III-R 3), constitué par la F. S. H. brute, est récupéré par centrifugation, dialysé et lyophilisé. Le tableau I renseigne sur les poids et les activités en F. S. H. et I. C. S. H. des fractions obtenues.

TABLEAU I.

*Bilan d'une opération d'extraction.*

| Fraction. | Mode d'obtention. | Rendement (*) (g/kg glandes fraîches). | F. S. H. Unités. | F. S. H. U/mg. | I. C. S. H. Unités. | I. C. S. H. U/mg. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| S I....... | Extrait brut [$(NH_4)_2SO_4$ 0,1 M, pH 7,5] | 36 | 426 000 | 11,8 | - | - |
| S II...... | Surnageant après précipitation à pH 4,9 | 23,5 | 314 000 | 13,4 | 730 000 | 27,0 |
| S III..... | Surnageant après précipitation par $(NH_4)_2SO_4$ 2,2 M, pH 7,5 | 9,8 | 270 000 | 27,5 | 62 000 | 6,3 |
| R III..... | Précipité par $(NH_4)_2SO_4$ 2,2 M, pH 7,5 (I.C.S.H. brute) | 13,6 | 72 000 | 5,3 | 595 000 | 43,7 |
| S III-R3... | Reprécipitation de F. S. H par $(NH_4)_2SO_4$ entre 2 et 3,2 M (F. S. H. brute) | 4,2 | 173 000 | 41,2 | 9 000 | 2,1 |

(*) Ces valeurs sont obtenues sur des échantillons prélevés au cours de la préparation. Elles sont approximatives du fait des pertes subies au cours de la dialyse et de la lyophilisation.

PRÉCIPITATION PAR L'ALCOOL EN PRÉSENCE D'ACÉTATE DE ZINC. — Après une étude préliminaire de solubilité du complexe F. S. H.-Zn dans les solutions alcooliques aqueuses, nous avons arrêté le procédé suivant : On ajoute à une solution aqueuse à 1 % de la fraction S III-R 3, à 0° C, une solution saturée d'acétate de zinc q. s. p. 0,005 M. On ajuste le pH à 6 et l'on centrifuge après 2 à 3 h. Le précipité inactif est écarté et l'on ajoute dans le surnageant, goutte à goutte, de l'alcool à 95 % refroidi à — 15° C, jusqu'à une concentration de 20 %. On refroidit à — 10° C et l'on centrifuge après 2 à 3 h. Le résidu est dissout dans le minimum d'eau, dialysé et lyophilisé. On obtient une purification de F. S. H. de 3,5 à 4 fois avec un rendement en activité de 80 %. L'activité spécifique F. S. H. de ce produit est 120 ± 25 U/mg. Steelman et coll. [15] avaient utilisé l'acétate de zinc 0,02 M dans l'alcool à 50 % pour précipiter la F. S. H. de porc à partir d'un extrait brut, sans chercher à obtenir un fractionnement plus fin du mélange.

CHROMATOGRAPHIE SUR UN ÉCHANGEUR DE CATIONS : AMBERLITE IRC-50. — Une colonne (1,4 × 16 cm) contenant environ 24 ml d'Amberlite IRC-50 (XE-97) est lavée par NaOH 0,2 M, par l'eau, et équilibrée avec le tampon acide acétique-acétate de sodium 0,2 M, pH 5,0. On verse sur cette colonne, installée sur un collecteur de fractions dans une chambre froide à 4° C, 150 mg d'une préparation de F. S. H. obtenue par précipi-

tation au zinc, dans 5 ml de ce même tampon. On recueille tout d'abord 10 fractions de 3 ml en lavant la colonne avec le tampon à pH 5 (débit : 3 à 4 fractions par heure). On installe ensuite au-dessus de la colonne un flacon mélangeur ([16]) de 25 ml contenant le tampon initial ; on adapte sur ce flacon une ampoule à décanter avec du tampon glycocolle-NaOH 0,2 N ([17]), pH 9,3 et l'on poursuit l'élution en augmentant ainsi graduellement le pH de l'éluant. La concentration en protéines dans les fractions est déterminée par mesure de la densité optique à 280 mµ. Le diagramme d'élution d'une chromatographie est représenté dans la figure 1. Deux fractions ont été obtenues suivant les indications de cette figure : l'une (F-1) contenant 71 mg de protéines, pratiquement inactive et l'autre (F-2) de 86 mg renfermant 93 % de l'activité F. S. H. mise en jeu (activité spécifique : 160 à 200 U/mg). On voit d'après le graphique que l'activité commence à être éluée de la colonne quand l'éluat atteint le pH 6. La résine est régénérée par lavage à la soude 0,2 M. McShan et Meyer ([18]) furent parmi les premiers à signaler que la F. S. H. de mouton était adsorbée sur l'Amberlite IRC-50 à pH 5, mais ils n'ont pas étudié les conditions d'élution fractionnée de l'hormone.

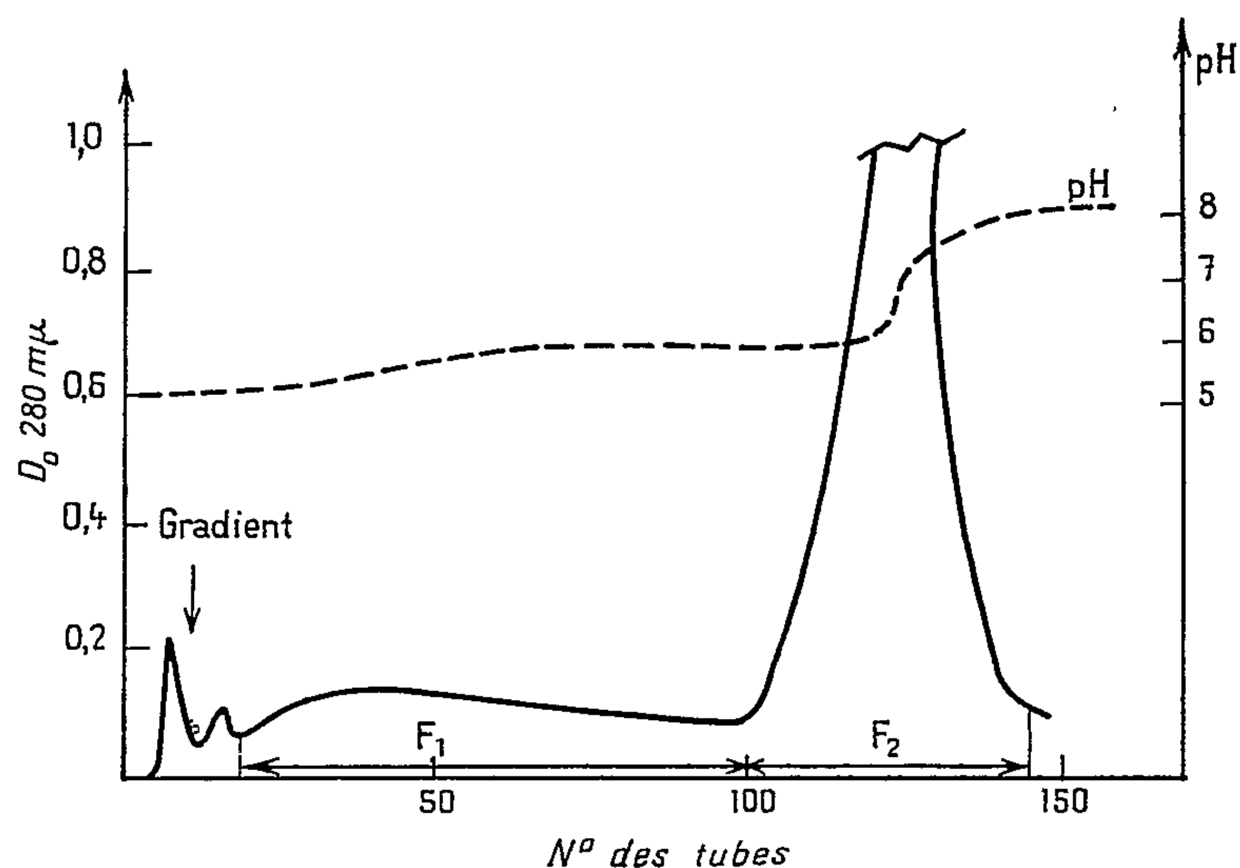



Fig. 1. — Chromatographie de la F. S. H.
(préparation obtenue par précipitation au zinc) sur Amberlite IRC-50 (XE-97).
*Voir* les conditions dans le texte.

*En conclusion*, le procédé d'extraction mis au point nous permet de préparer, d'une façon simple, une F. S. H. de mouton hautement purifiée dont 50 à 100 µg sont capables de doubler le poids des ovaires de rattes, suivant le procédé de dosage utilisé. L'activité spécifique F. S. H. de cette préparation est donc comparable à ce point de vue à celle de la F. S. H. de mouton fournie par le « National Institute of Health » à Bethesda

(Maryland, U. S. A.); 1 mg de notre préparation titre 160 à 200 unités F. S. H. (9) et contient moins de 2 unités d'I. C. S. H. (11).

Le tableau II donne les résultats de l'injection de la F. S. H. obtenue, aux rats mâles impubères hypophysectomisés (*voir* dosage biologique d'I. C. S. H.).

TABLEAU II.

*Résultats de l'injection de la F. S. H. obtenue aux rats mâles impubères hypophysectomisés.*
(*Voir* pour les conditions le dosage biologique d'I. C. S. H.)

| | | | Poids | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Dose totale (μg). | Nombre d'animaux. | de l'animal (g). | de la prostate (mg). | d'un testicule (mg). |
| Animaux témoins...... | 0 | 3 | 48 | 11,5 | 41,5 |
| F. S. H............... | 100 | 3 | 54 | 15,9 | 126,0 |

On voit d'après le tableau II que 100 μg de cette F. S. H. sont capables de tripler le poids des testicules des rats hypophysectomisés, alors que le poids de la prostate ventrale a peu changé par rapport aux témoins.

Nous poursuivons la purification de cette hormone.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) Abréviations utilisées : F. S. H., hormone folliculo-stimulante; I. C. S. H. (ou L. H.), « interstitial cell-stimulating hormone » ou hormone lutéinisante; T. S. H., thyrotropine; A. C. T. H., corticotropine; L. T. H., prolactine lutéotrope; G. H., hormone de croissance; H. C. G., gonadotropine choriale humaine.

(2) H. L. Fevold, M. Lee, F. L. Hisaw et F. J. Cohn, *Endocrinology*, 26, 1940, p. 999.

(3) S. Ellis, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 63.

(4) C. H. Li, *Adv. Protein Chem.*, 11, 1956, p. 101.

(5) C. H. Li, *Adv. Protein Chem.*, 12, 1957, p. 269.

(6) O. K. Behrens et W. W. Bromer, *Ann. Rev. Biochem.*, 27, 1958, p. 57.

(7) S. L. Steelman et A. Segaloff, *Rec. Progress in Hormone Res.*, 15, 1959, p. 115.

(8) S. L. Steelman et F. M. Pohley, *Endocrinology*, 53, 1953, p. 604.

(9) D. J. Finney, J. H. Burn et L. G. Goodwin dans *Biological Standardization*, 2e éd., Oxford University Press, 1950, p. 94.

(10) R. O. Greep, H. B. Van Dyke et B. F. Chow, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 46, 1941, p. 644.

(11) P. G. Squire et C. H. Li, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 520.

(12) L'éther doit être exempt de peroxyde.

(13) R. K. Morton dans *Methods in Enzymology*, éd. S. P. Colowick et N. O. Kaplan, Academic Press, New-York, 1955, vol. I, p. 46.

(14) Ellis (3) préconise le pH 5,5 pour ce traitement, mais nous n'avons pu obtenir aucune précipitation à ce pH.

(15) S. L. Steelman, W. A. Lamont, W. A. Dittman et E. J. Hawrylewicz, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 82, 1953, p. 645.

(16) S. Moore et W. H. Stein, *J. Biol. Chem.*, 211, 1954, p. 893.

(17) La normalité de cette solution est exprimée par rapport à NaOH.

(18) W. H. Mc Shan et R. K. Meyer, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 88, 1955, p. 278.

(*Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le problème vectoriel des moments.* Note (*) de M. **Samuel Zaidman**, présentée par M. Paul Montel.

On complète et améliore certains théorèmes de D. C. Burgess [1] concernant le problème des moments pour les éléments d'un espace de Banach.

*Introduction.* — Dans D. V. Widder [2] (p. 100-105) on trouve le théorème suivant de Hausdorff :

*Une condition nécessaire et suffisante pour que la suite des nombres* $(\mu_n)$ *soit représentable par l'expression* $\mu_n = \int_0^1 t^n \, d\alpha(t)$ $(n = 0, 1, \ldots)$, $\alpha(t)$ *étant une fonction normalisée à variation bornée sur* $0 \leqq t \leqq 1$, *est*

(A) *Il existe une constante* $L > 0$ *telle que*

$$\sum_{m=0}^{k} \left| \binom{k}{m} (-1)^{k-m} \Delta^{k-m} \mu_m \right| \leqq L \qquad (k = 0, 1, \ldots; 0 \leqq m \leqq k).$$

Ce théorème a été généralisé par D. C. Burgess [1] dans le cas abstrait où les $\mu_n$ ne sont plus des nombres mais des éléments d'un espace de Banach Dans cette Note, on donne de nouveaux résultats dans cette direction.

1. Nous dirons avec Burgess que la suite $(\vec{\mu}_n)$ d'éléments de l'espace de Banach X vérifie la condition $(\vec{A})$ si pour tout $x' \in X'$ (dual fort de X) la suite $(\langle x', \vec{\mu}_n \rangle)$ vérifie la condition (A) de Hausdorff. Nous dirons aussi que la fonction $\vec{\alpha}(t)$, de $[0, 1]$ à X, appartient à $V_f^{[0,1]}(X)$, si pour toute $x' \in X'$, la fonction scalaire $\langle x', \vec{\alpha}(t) \rangle$ est à variation bornée sur $[0, 1]$. On sait (Dunford) que l'intégrale de Riemann-Stieltjès $\int_0^1 g(t) \, d\vec{\alpha}(t)$ existe pour toute fonction $g(t) \in C[0, 1]$. Burgess a démontré que, *si* X *est réflexif*, la condition $(\vec{A})$ est nécessaire et suffisante pour que

$$\vec{\mu}_n = \int_0^1 t^n d\vec{\alpha}(t), \qquad \text{où} \quad \vec{\alpha}(t) \in V_f^{[0,1]}(X).$$

Nous avons obtenu que ce résultat *est vrai même si l'on remplace la condition que* X *est réflexif, par la condition moins forte que* X *est faiblement complet par des suites.*

Toutefois, on ne peut renoncer à toute restriction sur X. On a en effet, le

Théorème 1. — *Soit* X *un espace de Banach tel que, pour toute*

*suite* $(\vec{\mu}_n) \subset X$, *vérifiant* $(\vec{A})$, *il existe* $\vec{\alpha}(t) \in V_f^{[0,1]}(X)$ *tel que*

$$\vec{\mu}_n = \int_0^1 t^n d\vec{\alpha}(t) \qquad (n = 0, 1, \ldots).$$

*Alors, pour toute* $U \in \mathcal{L}(C[0, 1]; X)$ *il existe* $\vec{\alpha}(t) \in V_f^{[0,1]}(X)$ *ainsi que* $Ug = \int_0^1 g(t)\, d\vec{\alpha}(t)$, *pour tout* $g \in C[0, 1]$.

Puis, en utilisant le théorème 1, on obtient le

THÉORÈME 2. — *Dans l'espace* $X \equiv C[0, 1]$ *la condition* $(\vec{A})$ *n'est pas suffisante pour l'existence d'une fonction* $\vec{\alpha}(t) \in V_f^{[0,1]}(X)$ *telle que*

$$\vec{\mu}_n = \int_0^1 t^n d\vec{\alpha}(t) \qquad (n = 0, 1 \ldots).$$

2. Il est naturel de considérer aussi les classes $V_G^{[0,1]}(X)$ $(V_S^{[0,1]}(X))$ des fonctions $\vec{\alpha}(t)$, de $[0, 1]$ à X, à variation forte bornée dans le sens de Gelfand (Sirvint) sur $[0, 1]$, c'est-à-dire les fonctions $\vec{\alpha}(t)$ pour lesquelles l'ensemble $\vec{V}[\vec{\alpha}(.)]$ des éléments de la forme $\sum_{i=0}^{n} \varepsilon_i [\vec{\alpha}(t_{i+1}) - \vec{\alpha}(t_i)]$, $\varepsilon_i = \pm 1$, $0 = t_0 < t_1 \ldots < t_{n+1} = 1$, est relativement compact (faiblement compact) dans X [*voir* I. Gelfand (3) et D. A. Edwards (4)]. On a alors, dans tout espace de Banach, sans exception le

THÉORÈME 3. — *Soit* X *un espace de Banach arbitraire. Une condition nécessaire et suffisante pour que la suite* $(\vec{\mu}_n) \subset X$ *soit représentable par*

$$\vec{\mu}_n = \int_0^1 t^n d\vec{\alpha}(t) \quad (n = 0, 1, \ldots), \qquad \text{où } \vec{\alpha}(t) \in V_G^{[0,1]}(X)\ (V_S^{[0,1]}(X))$$

*est la suivante :* $(\vec{A}_G)$ $((\vec{A}_S))$, *l'ensemble des éléments*

$$\left\{ \sum_{m=0}^{n} \varepsilon_{n,m} \binom{n}{m} (-1)^{n-m} \Delta^{n-m} \vec{\mu}_m \right\}, \qquad \varepsilon_{n,m} = \pm 1, \qquad n = 0, 1, \ldots, \qquad 0 \leqq m \leqq n,$$

*est relativement compact (faiblement compact) dans* X.

3. Dans Widder (2) est démontré aussi le théorème suivant :

*Une condition nécessaire et suffisante pour que la suite* $(\mu_n)$ *soit représentable par* $\mu_n = \int_0^1 t^n \varphi(t)\, dt$, *où* $\varphi(t) \in L^{\infty}[0, 1]$ *est l'existence d'une constante* $L > 0$ *telle que*

$$\left| (k+1) \binom{k}{m} (-1)^{k-m} \Delta^{k-m} \mu_m \right| \leqq L \qquad (k, m = 0, 1, \ldots; 0 \leqq m \leqq k).$$

Dans (1), Burgess prouve que :

*Si* X *est un espace de Banach réflexif, une condition nécessaire et suffisante pour que* $\vec{\mu}_n = \int_0^1 t^n \vec{\varphi}(t)\, dt$, $n = 0, 1, \ldots$; $(\vec{\mu}_n) \subset X$, $\vec{\varphi}(t) \in L^{\infty}([0, 1]; X)$

*est l'existence d'une constante* $L > 0$, *telle que :*

$$(\vec{B})\left\|(k+1)\binom{k}{m}(-1)^{k-m}\Delta^{k-m}\vec{\mu}_m\right\| \leqq L \qquad (k, m = 0, 1, \ldots; 0 \leqq m \leqq k).$$

Même si l'on remplace X-réflexif par X- faiblement complet par des suites, la condition $(\vec{B})$ n'est plus suffisante : En effet, on a le

Théorème 4. — *Si* X *est un espace de Banach tel que toute suite* $(\vec{\mu}_n) \subset X$, *vérifiant* $(\vec{B})$ *est représentable par*

$$\vec{\mu}_n = \int_0^1 t^n \vec{\varphi}(t)\,dt \quad (n = 0, 1, \ldots), \qquad \vec{\varphi}(t) \in L^\infty([0, 1]; X)$$

*alors, si* $U \in \mathcal{L}(L^1[0, 1]; X)$, *il existe une fonction* $\vec{\varphi}(t) \in L^\infty([0, 1]; X)$ *telle que* $Uf = \int_0^1 f(t)\,\vec{\varphi}(t)\,dt$ *pour toute* $f \in L^1[0, 1]$.

En utilisant le théorème 4, on montre le

Théorème 5. — *Dans l'espace faiblement complet par des suites* $X = L^1[0, 1]$, *la condition* $(\vec{B})$ *n'est pas suffisante pour l'existence d'une fonction* $\vec{\varphi}(t) \in L^\infty([0, 1]; L^1[0, 1])$, *telle que*

$$\vec{\mu}_n = \int_0^1 t^n \vec{\varphi}(t)\,dt \qquad (n = 0, 1, \ldots).$$

Enfin, on a aussi le

Théorème 6. — *Soit* X *un espace de Banach arbitraire. Une condition nécessaire et suffisante pour que la suite* $(\vec{\mu}_n) \subset X$ *soit représentable par* $\vec{\mu}_n = \int_0^1 t^n \vec{\varphi}(t)\,dt$, *où* $\vec{\varphi}(t) \in L^\infty([0, 1]; X)$ *et à l'ensemble des valeurs relativement compact, est que l'ensemble des éléments*

$$(k+1)\binom{k}{m}(-1)^{k-m}\Delta^{k-m}\vec{\mu}_m \qquad (k = 0, 1, \ldots; 0 \leqq m \leqq k)$$

*soit relativement compact dans* X.

Tous ces théorèmes présentent beaucoup d'analogies avec les résultats de l'auteur concernant la représentation des fonctions vectorielles par des intégrales de Laplace ou de Laplace-Stieltjes [*voir* (5)-(9)].

(*) Séance du 11 janvier 1960.

(1) *Proc. London Math. Soc.*, (3), 4, 1954, p. 107-128.
(2) *The Laplace Transform*, Princeton University Press, 1946.
(3) *Matem. Sbornik* (*Rec. Math.*), 1938, p. 235-285.
(4) *Quart. J. Math. Oxford*, 2e série, 8, 1957, p. 58-67.
(5) *Ann. Math.*, 68, no 2, septembre 1958, p. 260-277.
(6) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2328.
(7) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1915.
(8) *Duke Math. J.*, 26, 1959, p. 189-191.
(9) *Bull. Soc. Sc. Math. et Phys.*, Bucarest, no 3, 1958.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fonctions factorielles d'Étienne Halphen.* Note (*) de M. **Jean Lavoine**, transmise par M. Georges Darmois.

1. $n$ et $j$ étant des entiers $\geqq 0$, $\Gamma(u)$ la fonction d'Euler et $\psi(u)$ sa dérivée logarithmique, posons

$$C_j(\nu) = \Gamma\left(\frac{\nu+j}{2}\right) \qquad \text{si} \quad \nu \neq -n,$$

$$C_j(-n) = \Gamma\left(\frac{-n+j}{2\,!}\right) \qquad \text{si} \quad \frac{n-j}{2} \neq k$$

$$C_j(-n) = (-1)^k \frac{\psi(k+1)}{k\,!} \qquad \text{si} \quad \frac{n-j}{2} = k \qquad k \text{ entier} \geqq 0,$$

$$(1) \qquad \operatorname{ef}(\nu;\, x) = \sum_{j=0}^{\infty} C_j(\nu) \frac{x^j}{j\,!};$$

ef ($\nu$; $x$) est une fonction entière de $x$. Si $\nu \neq -n$, c'est, à la notation près, l'*exponentielle-factorielle* d'Étienne Halphen ([1]).

2. Quels que soient la variable $x$ et le paramètre $\nu$, on montre que

$$(2) \qquad \operatorname{ef}(\nu;\, x) = \operatorname{Pf} \int_0^{\infty} 2\, e^{-t^2} e^{xt}\, t^{\nu-1}\, dt.$$

Le second membre est une *partie finie* d'intégrale au sens de MM. Hadamard et Schwartz ([2]), qui se réduit à l'intégrale de Riemann si $\operatorname{Re}\nu > 0$.

3. *Majoration.* — Si $x \geqq 0$ et $\operatorname{Re}\nu > 0$, $\operatorname{ef}(\nu;\, -x) \leqq \Gamma(\nu/2)$.

4. *Dérivées et primitives d'ordre entier n.* — En opérant sur (1) ou (2), on montre que, pour tout $\nu$,

$$(4) \qquad \frac{d^n}{dx^n} \operatorname{ef}(\nu;\, x) = \operatorname{ef}(\nu + n;\, x).$$

Il s'ensuit qu'inversement

$$(4') \qquad \operatorname{ef}(\nu - n;\, x) = \frac{d^{-n}}{dx^{-n}} \operatorname{ef}(\nu;\, x) \quad \text{ou} \quad I^n \operatorname{ef}(\nu;\, x),$$

$d^{-n}/dx^{-n}$ ou $I^n$ dénotant une primitive d'ordre $n$ (entier). Si $0 < n \dot{<} \nu$, ef ($\nu - n$; $x$) est l'*unique* primitive $n^{\text{ième}}$ de ef ($\nu$; $x$) qui $\to 0$ quand $x \to -\infty$ [précisément, $\operatorname{ef}(\nu - n;\, x) < 2\,\Gamma(\nu - n)/|x|^{\nu-n}$ dès que $x < 0$.

5. *Récurrences et équations différentielles.* — En faisant sur (2) des intégrations partielles, on obtient

$$(5) \qquad \operatorname{ef}(\nu;\, x) = \frac{x}{2} \operatorname{ef}(\nu - 1;\, x) + \frac{\nu - 2}{2} \operatorname{ef}(\nu - 2;\, x) \qquad (\nu \neq -n + 2);$$

$$\operatorname{ef}(2;\, x) = \frac{x}{2} \operatorname{ef}(1;\, x) + 1;$$

$$(5') \qquad \operatorname{ef}(-m;\, x) = \frac{x}{2} \operatorname{ef}(-m + 1;\, x) - \frac{2}{m} \operatorname{ef}(-m + 2;\, x) + \frac{2}{m \cdot m\,!} \operatorname{He}^*_m\left(\frac{x}{2}\right),$$

$$m = n + 1, \qquad \operatorname{He}^*_m(u) = (-1)^m e^{u^2} \frac{d^m}{du^m} e^{-u^2}) \quad \text{polynome d'Hermite.}$$

On en déduit, compte tenu de (4), que ef $(\nu; x)$ est solution de l'équation d'Hermite :

$$(5'') \qquad y'' - \frac{x}{2}y' - \frac{\nu}{2}y = 0 \qquad \text{si} \quad \nu \neq -n,$$

tandis que ef $(-n; x)$ est solution de

$$(5''') \qquad y'' - \frac{x}{2}y' + \frac{n}{2}y = \frac{1}{n!}\mathrm{He}_n^*\left(\frac{x}{2}\right).$$

6. *Fonction génératrice.* — Si $\nu > 0$ et $x \geqq 0$, la majoration 3 assure que la série de terme ef $(\nu + j; -x)\,(u^j/j\,!)$ est convergente quel que soit $u$. Or, ef $(\nu + j; -x) = (d^j/du^j)$ ef $(\nu; u - x)$ pour $u = 0$, donc

$$(6) \qquad \mathrm{ef}(\nu;\, u - x) = \sum_{j=0}^{\infty} \mathrm{ef}(\nu + j;\, -x)\frac{u^j}{j!} \qquad (x \geqq 0,\ \forall u).$$

Ainsi la fonction génératrice des ef $(\nu + j; -x)$ est aussi une fonction exponentielle-factorielle. (6) livre de nombreux résultats. Par exemple, en y faisant $u = (y + 1)x$ et $u = y + 2x$, on obtient, si $\nu > 0$, $x \geqq 0$, $\forall\, y$,

$$\mathrm{ef}(\nu;\, yx) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(y+1)^j x^j}{j!}\mathrm{ef}(\nu + j;\, -x), \qquad \mathrm{ef}(\nu;\, y + x) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(y+2x)^j}{j!}\mathrm{ef}(\nu + j;\, -x).$$

7. *Dérivées et primitives d'ordre* $\alpha$, *entier ou complexe.* — $\alpha$ étant tel que $\mathrm{Re}\,(\nu + \alpha) > 0$, posons $\alpha = k - \beta$, $k$ entier ou nul, $0 < \mathrm{Re}\,\beta \leqq 1$,

$$\mathrm{ef}(\nu + \alpha;\, x) = 2\int_0^{\infty}\left(e^{-t^2+xt}t^{\nu+k-1}\int_0^{\infty}\frac{u^{\beta-1}}{\Gamma(\beta)}e^{-tu}\,du\right)dt = \int_0^{\infty}\frac{u^{\beta-1}}{\Gamma(\beta)}\mathrm{ef}(\nu + k;\, x - u)\,du$$

après interversion des intégrations, licite puisque $|\,\mathrm{ef}\,(\nu + k;\, x - u)\,|$ est majoré par $2\Gamma(\nu + k)/|\,x - u\,|^{\mathrm{Re}\,\nu + k}$ lorsque $u \to +\infty$. Donc, grâce à (4)

$$(7) \qquad \mathrm{ef}(\nu + \alpha;\, x) = \int_0^{\infty}\frac{u^{\beta-1}}{\Gamma(\beta)}\frac{d^k}{dx^k}\mathrm{ef}(\nu;\, x - u)\,du.$$

L'intégrale est la dérivée d'ordre $k - \beta = \alpha$ au sens de Schwartz-Riesz [2] de la fonction ef $(\nu; x)$. On a ainsi une généralisation de (4) et (4') :

$$(7') \qquad \frac{d^\alpha}{dx^\alpha}\mathrm{ef}(\nu;\, x) = \mathrm{ef}(\nu + \alpha;\, x) \qquad (\mathrm{Re}\,\alpha > -\,\mathrm{Re}\,\nu).$$

Si $\mathrm{Re}\,\nu > 0$ et si $\mathrm{Re}\,\alpha < 0$, on pourra remplacer les termes « dérivée d'ordre $\alpha$ » par « primitive d'ordre $-\alpha$ » :

$$(7'') \qquad \mathrm{I}^{\alpha'}\mathrm{ef}(\nu;\, x) = \mathrm{ef}(\nu - \alpha';\, x) \qquad (0 \leqq \mathrm{Re}\,\alpha' < \mathrm{Re}\,\nu).$$

8. *Une définition des dérivées d'ordre non entier.* — Soit $g\,(x)$ une fonction continue, identiquement nulle pour $x \leqq b$ et telle qu'il existe un entier $n > 0$ tel que, lorsque $x \to +\infty$, $|\,g^{(k)}\,(x)\,| < x^{n-k-\varepsilon}$, $k = 0, 1, 2, \ldots, n - 1$, $\varepsilon > 0$.

Au moyen d'intégrations partielles, on montre que

$$\int_b^\infty g^{(n)}(u)\,\mathrm{ef}(1\,;\,x-u)\,du=\int_b^\infty g(u)\,\mathrm{ef}\,(n+1\,;\,x-u)\,du.$$

Généralisons en appelant *dérivée d'ordre* $\alpha$ ($0 \leqq \alpha \leqq n$) de $g(x)$ la fonction continue notée $g^{(\alpha)}(x)$ nulle pour $x \leqq b$ et vérifiant l'équation

$$\int_b^\infty g^{(\alpha)}(u)\,\mathrm{ef}(1\,;\,x-u)\,du=\int_b^\infty g(u)\,\mathrm{ef}(\alpha+1\,;\,x-u)\,du. \tag{8}$$

Si l'on désigne par $G(t)$ et $G_\alpha(t)$ les transformées de Laplace de $g(x)$ et $g^{(\alpha)}(x)$, (8) entraîne l'égalité $G_\alpha(t)=t^\alpha\,G(t)$, $t>0$. Et cette égalité entraîne à son tour par inversion des transformées de Laplace ([3]), si l'on pose encore $\alpha=m-\beta$, $m$ entier $>0$ et $0<\beta\leqq 1$,

$$g^{(\alpha)}(x)=\int_0^{x-b}\frac{u^{\beta-1}}{\Gamma(\beta)}g^{(m)}(x-u)\,du \qquad (x>b) \qquad \text{et} \qquad g^{(\alpha)}(x)=0 \quad (x\leqq b).$$

On retombe sur la dérivée d'ordre $\alpha$ au sens de Schwartz.

(*) Séance du 11 janvier 1960.

([1]) E. Halphen, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 684; 237, 1953, p. 1305; *Publ. Inst. Stat. Univ. Paris*, 4, fasc. 1.

([2]) L. Schwartz, *Théorie des distributions*, chap. II et VI.

([3]) J. Lavoine, *Calcul symbolique, Distributions et pseudo-fonctions*, chap. VI.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Les variétés riemanniennes* $(1/4)$*-pincées*. Note (*) de M. **Marcel Berger**, présentée par M. Joseph Pérès.

On démontre que si une variété riemannienne compacte, de dimension paire, simplement connexe V est $\delta$-pincée avec $\delta > 1/4$, alors V est homéomorphe à la sphère de même dimension. Si $\delta = 1/4$ et si V n'est pas homéomorphe à la sphère de même dimension, V est alors un espace riemannien symétrique de rang 1, muni de sa métrique canonique.

1. Une variété riemannienne V est dite $\delta$*-pincée* si sa courbure vérifie $\delta\Delta \leq \rho(\mu) \leq \Delta$ $(\Delta > 0)$ quel que soit l'espace vectoriel $\mu$ de dimension 2 tangent à V au point $p$ et ce, quel que soit le point $p$ de V; par $\rho(X, Y)$, où X, Y sont deux éléments de l'espace $T_p$ tangent à V au point $p$, on entendra la courbure $\rho(\mu)$ pour le sous-espace $\mu$ de $T_p$, engendré par X et Y. *Dans toute la suite, on supposera la métrique de* V *normée de façon que* $\Delta = 1$. Le but de cette Note est la démonstration du :

Théorème 1. — *Soit* V *une variété compacte, de dimension paire, simplement connexe et* $\delta$*-pincée. Si* $\delta > 1/4$, *alors* V *est homéomorphe à la sphère de même dimension. Si* $\delta = 1/4$ *et si* V *n'est pas homéomorphe à la sphère de même dimension, c'est que* V *est un espace riemannien symétrique compact de rang* 1, *muni de sa métrique canonique.*

Un théorème dont les hypothèses étaient les mêmes, mais de conclusion plus faible car il assurait seulement que V avait même homologie entière que la sphère de même dimension, avait été démontré antérieurement : *cf.* ([1]), ([2]), ([3]). Sa démonstration utilisait la théorie de Morse, tandis que celle du théorème 1 en est indépendante. Le théorème le plus fin possible serait celui affirmant un difféomorphisme entre V et la sphère de même dimension; il permettrait de décider si les sphères de Milnor admettent ou non des métriques $(1/4)$-pincées.

2. En plus des notations de ([2]) et ([3]) que nous garderons, nous noterons $d(V)$ le diamètre d'une variété riemannienne V; ce diamètre existe bien ici car il est classique qu'un $\delta$-pincement de V tel que $\delta > 0$ entraîne $d(V) \leq \pi/\sqrt{\delta}$. On notera par $\Gamma \in |||p, q|||$ le fait que $\Gamma$ est une géodésique de V d'origine $p$ et d'extrémité $q$ et de longueur égale à $d(p, q)$. Le point de la géodésique $\Gamma$, situé sur $\Gamma$ à la distance $v$ de $p$ sera noté $\gamma(v)$; et par $\gamma'(v)$ on désignera le vecteur tangent à $\Gamma$ au point $\gamma(v)$. Rappelons des résultats qui seront utilisés dans la démonstration du théorème 1 :

Théorème 2 [Klingenberg ([4]), th. 1, p. 655]. — *Soit* V *une variété riemannienne compacte, simplement connexe, de dimension paire et* $(1/4)$*-pincée. Quels que soient les deux points* $p$, $q$ *de* V *vérifiant* $d(p, q) < \pi$, *il existe une géodésique et une seule* $\Gamma$ *telle que* $\Gamma \in |||p, q|||$; *en particulier* $d(V) \geq \pi$.

Théorème 3 [Klingenberg ([4]), p. 664-666]. — *Soit* V *une variété riemannienne vérifiant les deux conditions suivantes : a. quels que soient les deux*

*points* $r$, $s$ *de* V *vérifiant* $d(r, s) < \pi$, *il existe une géodésique et une seule* $\Gamma$ *telle que* $\Gamma \in |||\, r, s\, |||$; *b. il existe deux points* $p$, $q$ *de* V *tels que, quel que soit* $r \in V$, *on a* $d(p, r) < \pi$ *ou* $d(q, r) < \pi$. *Alors* V *est homéomorphe à la sphère de même dimension.*

THÉORÈME 4. — *Une variété* V, *simplement connexe, compacte, de dimension paire,* $(1/4)$*-pincée et telle que* $d(V) = \pi$, *est nécessairement un espace riemannien symétrique compact de rang* 1, *muni de sa métrique canonique* [à quelques modifications près, le théorème 4 constitue la première partie de ([3])].

THÉORÈME 5 [Toponogov ([6]), th. 5]. — *Une variété* $\delta$*-pincée* ($\delta > 0$) *telle que* $d(V) = \pi/\sqrt{\delta}$ *est nécessairement isométrique à la sphère de même dimension munie de sa métrique de courbure constante* $\delta$.

3. La démonstration du théorème 1 utilise les lemmes suivants, dont les démonstrations sont basées sur un théorème de comparaison, dû à Rauch [*cf.* Rauch ([5]), th. 3 ou ([2]), th. 6], entre la métrique d'une variété $\delta$-pincée et les métriques des sphères $S(\delta)$ et $S(1)$ de courbures constantes $\delta$ et 1 respectivement.

LEMME 1. — *Soit* V *une variété* $(1/4)$*-pincée; soient* $p$, $q$, $r$ *trois points et* $\Gamma$, $\Lambda$ *deux géodésiques de* V, *qui vérifient les conditions* $d(p, r) \geq \pi$, $d(q, r) \geq \pi$, $\pi < d(p, q) < 2\pi$, $\Gamma \in |||\, p, r\, |||$, $\Lambda \in |||\, p, q\, |||$ *et* $\langle \lambda'(0), \gamma'(0) \rangle \geq 0$. *Dans ces conditions, on a nécessairement* $d(p, r) = d(q, r) = \pi$, $\langle \lambda'(0), \gamma'(0) \rangle = 0$; *en outre, si l'on pose* $s = \lambda((1/2)\, d(p, q))$, *il existe deux géodésiques* $\Omega$ *et* $\Theta$ *telles que* $\Omega \in |||\, r, s\, |||$, $\Theta \in |||\, r, q\, |||$, $\langle \gamma'(\pi), \theta'(0) \rangle = -\cos((1/2)\, d(p, q))$, $\rho(\gamma'(\pi), \theta'(0)) = 1/4$, *et les trois vecteurs unitaires* $\gamma'(\pi)$, $\omega'(0)$, $\theta'(0)$ *de* $T_r$ *sont linéairement dépendants.*

LEMME 2. — *Soit* V *une variété riemannienne compacte, à courbure positive ou nulle; soient* $p$, $q$ *deux points de* V *tels que* $d(p, q) = d(V)$. *Alors, quel que soit* $X \in T_p$, *il existe une géodésique* $\Lambda$ *telle que* $\Lambda \in |||\, p, q\, |||$ *et* $\langle \lambda'(0), X \rangle \geq 0$.

LEMME 3. — *Soit* V *une variété riemannienne, de dimension paire,* $(1/4)$*-pincée et* $r$, $q$ *deux points de* V *tels que* $d(r, q) = \pi$. *S'il existe deux géodésiques* $\Theta$, $\Theta_1$ *de* V *qui vérifient* $\Theta \in |||\, r, q\, |||$, $\Theta_1 \in |||\, r, q\, |||$ et $-1 < \langle \theta'(0), \theta'_1(0) \rangle < 1$, on a alors $\rho(\theta'(0), \theta'_1(0)) = 1$.

LEMME 4. — *Soient* V *une variété riemannienne* $(1/4)$*-pincée et* X, Y, Z *trois vecteurs unitaires de* $T_r$ *qui vérifient les conditions*

$$Y \neq Z, \qquad \langle X, Y \rangle = \langle X, Z \rangle > 0, \qquad \rho(X, Y) = \rho(X, Z) = \frac{1}{4}.$$

*On a alors l'inégalité stricte :* $\rho(Y, Z) < 1$.

4. *Démonstration du théorème* 1. — Il a été rappelé au n° 2 que $d(V) \leq 2\pi$; d'autre part, d'après le théorème 2 : $d(V) \geq \pi$. Si $d(V) = 2\pi$, le théorème 1 résulte du théorème 5; si $d(V) = \pi$, il résulte du théorème 4, car V est alors un espace riemannien symétrique compact de rang 1, muni de sa métrique canonique, et, à part la sphère $S(1)$, ces espaces sont tous exactement $(1/4)$-pincées. On peut donc supposer maintenant que

$\pi < d(V) < 2\pi$. Nous allons montrer que, sous cette condition, si deux points $p$, $q$ de V vérifient $d(p, q) = d(V)$, alors, quel que soit $r \in V$, on a $d(p, r) < \pi$ ou $d(q, r) < \pi$. On procédera par l'absurde en supposant, dans tout ce qui suit, que $p$, $q$, $r$ sont trois points de V tels que $d(p, q) = d(V)$, $d(p, r) \geqq \pi$, $d(q, r) \geqq \pi$.

Fixons une géodésique $\Gamma$ telle que $\Gamma \in ||| p, r |||$; puis soit, ce qui est possible d'après le lemme 2, $\Lambda$ une géodésique telle que $\Lambda \in ||| p, q |||$ et $\langle \lambda'(0), \gamma'(0) \rangle \geqq 0$. Les conditions du lemme 1 sont alors toutes satisfaites; si l'on pose $s = \lambda((1/2)\, d(p, q))$, il existe deux géodésiques $\Omega$ et $\Theta$ de V, telles que $\Omega \in ||| r, s |||$, $\Theta \in ||| r, q |||$, $\rho(\gamma'(\pi), \theta'(0)) = 1/4$ et

$$\langle \gamma'(\pi), \theta'(0) \rangle = -\cos\left(\left(\frac{1}{2}\right) d(p, q)\right);$$

en outre, les vecteurs unitaires $\gamma'(\pi)$, $\omega'(0)$, $\theta'(0)$ sont linéairement dépendants, et $\pi < d(V) < 2\pi$ entraîne $0 < \langle \gamma'(\pi), \theta'(0) \rangle < 1$.

Une nouvelle application du lemme 2 montre qu'il existe une géodésique $\Lambda_1$ telle que $\Lambda_1 \in ||| p, q |||$, $\Lambda \neq \Lambda_1$ et $\langle \gamma'(0), \lambda'_1(0) \rangle \geqq 0$. Pour $\Lambda_1$ et $\Gamma$, on satisfait encore aux conditions du lemme 1; soient $s_1$, $\Omega_1$, $\Theta_1$ les éléments correspondants, qui vérifient encore $\Omega_1 \in ||| r, s_1 |||$, $\Theta_1 \in ||| r, q |||$, $\rho(\gamma'(\pi), \theta'_1(0)) = 1/4$ et $0 < \langle \gamma'(\pi), \theta'_1(0) \rangle < 1$, les trois vecteurs $\gamma'(\pi)$, $\omega'_1(0)$, $\theta'_1(0)$ étant linéairement indépendants. On voit facilement que, successivement : $s \neq s_1$, $\omega'_1(0) \neq \omega'(0)$, $\theta'_1(0) \neq \theta'(0)$. Si l'on pose $X = \gamma'(\pi)$, $Y = \theta'(0)$, $Z = \theta'_1(0)$, les conditions du lemme 4 sont satisfaites et l'on a donc $\rho(Y, Z) < 1$. Mais les deux points $q$, $r$ et les deux géodésiques $\Theta$, $\Theta_1$ vérifient les conditions du lemme 3, on a donc aussi $\rho(Y, Z) = 1$. C'est la contradiction cherchée.

(*) Séance du 11 janvier 1960.

(1) M. BERGER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1165.

(2) M. BERGER, *Les variétés riemanniennes à courbure positive* (à paraître au *Bulletin de la Société Mathématique de Belgique*).

(3) M. BERGER, *Sur quelques variétés riemanniennes suffisamment pincées* (à paraître au *Bulletin de la Société Mathématique de France*).

(4) W. KLINGENBERG, *Ann. Math.*, 69, 1959, p. 654-666.

(5) H. E. RAUCH, *Ann. Math.*, 54, 1951, p. 38-55.

(6) V. A. TOPONOGOV, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, nouv. série, 120, 1958, p. 719-721.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Approximation de fonctions numériques au moyen de translatées d'une fonction étalon.* Note (*) de M. **Jacques Arsac**, présentée par M. André Danjon.

Le résultat exposé dans cette Note fait suite à des résultats antérieurs [1] et concerne l'approximation d'une fonction par des translatées d'une fonction étalon.

Théorème 2. — *Soit une fonction numérique $f$, T. F. (Transformée de Fourier) d'une fonction* F, *bornée à support compact* $[-a, +a]$.

Soit $g$ une fonction bornée à support compact dont la T. F. G satisfait aux conditions suivantes :

$$G(0)=1, \qquad G^{(k)}(0)=0 \quad \text{pour} \quad k \leqq n-1,$$
$$G(p)=0, \qquad G^{(k)}(p)=0 \quad \text{pour} \quad k \leqq n-1 \quad \text{et} \quad p \text{ entier} > 0, \quad < 0 \text{ non nul.}$$

Alors

$$\sum f(p\lambda)\, g\left(\frac{x}{\lambda}-p\right)-f(x)=\left\{\sum_{k=n}\frac{(-1)^k\lambda^k}{k!}f^{(k)}(x)\left[\sum_{p}^{m}\left(\frac{x}{\lambda}-p\right)^k g\left(\frac{x}{\lambda}-p\right)\right]\right\}+r_m,$$

avec

$$|r_m| \leqq \frac{(\lambda a)^{m+1}}{(m+1)!}\,S_{m+1}\int_{-a}^{+a}|F|\,du \qquad \text{et} \qquad S_{m+1}=\sum_{-\infty}^{+\infty}\sup_{|t-q|<\lambda}G^{(m+1)}(t).$$

La somme du premier membre est étendue à tous les entiers $p$ tels que $|x/\lambda-p| \leqq a$.

Soit $h(z)=f(z\lambda)\,g[(x/\lambda)-z]$; $h$ est à support compact et admet une T. F. H$(u)$. On a ainsi

$$\sum \frac{1}{2}[(h(p-0)+h(p+0)]=\lim_{n\to\infty}\sum_{-n}^{+n}H(q),$$

$$H(0)=\int_{-a}^{+a}F(u)\,G(u\lambda)\,e^{-\pi iux}\,du, \qquad H(q)=\int_{-a}^{+a}F\left(u+\frac{q}{\lambda}\right)G(u\lambda)\,e^{-2\pi iux}\,du$$

G est développable en série de Taylor de sorte que dans l'intervalle $q-\lambda a$, $q+\lambda a$ :

$$\left|G(q+v)-\sum_{k=n}^{m}\frac{v^k}{k!}\,G^{(k)}(q)\right| \leqq \frac{(\lambda a)^{m+1}}{(m+1)!}\,S_{m+1,q},$$

avec

$$S_{m+1,q}=\sup_{|q-v|\leqq\lambda a}|G^{(m+1)}(v)|.$$

On a, d'autre part,

$$\int_{-a}^{+a}u^s F(u)\,e^{-2\pi iux}\,du=\left(\frac{-1}{2\pi i}\right)^s f^{(s)}(x).$$

D'où

$$\sum_{-n}^{+n} H(q) - f(x) - \sum_{k=n}^{m} \frac{\lambda^k f^{(k)}(x)}{k!(-2\pi i)^k} \left[ \sum_{-n}^{+n} G^{(k)}(q)\, e^{-\frac{2\pi i q x}{\lambda}} \right] = r_m,$$

avec la valeur de $r_m$ indiquée plus haut.

Enfin, $[2\pi i\,(z + x/\lambda)]^k\, g\,(z + x/\lambda)$ comme fonction de $z$ a pour T. F. $G^{(k)}(\nu)\, e^{-2\pi i \nu x/\lambda}$ et l'on peut lui appliquer le lemme 1 :

$$\lim_{n \to \infty} \sum_{-n}^{+n} G^{(k)}(q)\, e^{-\frac{2\pi i q x}{\lambda}} = \sum \left[ 2\pi i \left( \frac{x}{\lambda} - q \right) \right]^k G\left( \frac{x}{\lambda} - q \right).$$

D'où le résultat annoncé, pourvu que la série $S_{m+1,q}$ converge.

*Remarque.* — La formule précédente est aussi valable dans le cas suivant : On suppose que $f$ admet des dérivées bornées jusqu'à l'ordre $n$, et que $g$, à support compact, vérifie les hypothèses

$$\sum g(x-p) = 1, \qquad \sum (x-p)^s g(x-p) = 0 \qquad (s = 1, 2, \ldots, n-1),$$

$$\left| \sum f(p\lambda)\, g\left( \frac{x}{\lambda} - p \right) - f(x) \right| \leq \frac{\lambda^n}{n!} \operatorname{Sup}\left( |f^{(n)}(x)| \right) \sum \left| \frac{x}{\lambda} - p \right|^s \left| g\left( \frac{x}{\lambda} - p \right) \right|,$$

la borne Sup étant prise sur le support de $g\,[(x/\lambda) - z]$ considérée comme fonction de $z$. Il suffit pour l'établir de considérer les sommes de Taylor d'ordre $n$ de $f\,(p\lambda)$ au voisinage de $x$.

*Exemples.* — Les exemples suivants sont évidents :

$$g(x) = 1 \ \text{ si } |x| \leq \frac{1}{2}, \qquad 0 \ \text{ si } |x| > \frac{1}{2}; \qquad G(u) = \frac{\cos \pi u}{\pi u};$$

$$g(x) = 1 - |x| \ \text{ si } |x| \leq 1, \qquad 0 \ \text{ si } |x| > 1; \qquad G(u) = \left( \frac{\sin \pi u}{\pi u} \right)^2.$$

Ils donnent des écarts en $h$ et $h^2$ respectivement.

*Interpolation de Lagrange :*

$$G(u) = \left( \frac{\sin \pi u}{\pi u} \right)^n P_s(u^2),$$

où P est un polynome en $u^2$ et $s$ vaut $(n - 1)/2$ si $n$ est impair, $(n - 2)/2$ si $n$ est pair. On choisit en outre les coefficients du polynome pour annuler les $n - 1$ premières dérivées de G en $u = 0$. Ce polynome est unique. La formule obtenue ainsi est celle de l'interpolation de Lagrange. $g$ a pour support $[-n/2, +n/2]$.

*Interpolation de Bessel.* — La fonction G précédente est en $1/u$ si $n$ est impair, et $1/u^2$ si $n$ est pair. On remplace cette fonction pour $n$ impair par

$$G(u) = \left( \frac{\sin \pi u}{\pi u} \right)^{2k+1} [P(u^2) \cos \pi u + Q(u^2)\, \pi u \sin \pi u],$$

P étant un polynome de degré $k - 1$ et Q de degré $k - 2$. On annule les dérivées de G $(u)$ en $u = 0$ jusqu'à l'ordre $2k$. En outre, on impose

$g(x+k) = g(x-k)$ pour $|x| \leqq 1/2$. Ceci détermine G entièrement. Le support de $g$ est $|x| \leqq k+1$.

*Interpolation de Stirling.* — Même processus, mais en conservant la formule de Lagrange pour l'ordre impair, et en prenant une formule analogue à la précédente avec un exposant pair.

*Nouvelles formules.* — On les obtient en considérant la fonction $(\sin \pi u/\pi u)^s$ multipliée par un polynome en $u$, ou un polynome trigonométrique, ou une combinaison des deux pour annuler les dérivées de G à l'origine jusqu'à l'ordre voulu.

Par exemple $G(u) = (\sin\pi u/\pi u) . \cos(\pi u/2)$. $g(x)$ est paire, et $g(x) = 1$ pour $0 < x < 1/4$, $g(x) = 1/2$ pour $1/4 < x < 3/4$, $g(x) = 0$ pour $x > 3/4$.

*Autre exemple :* $G(u) = (\sin \pi u/\pi u)^2 (7 - \cos 2\pi u/6)$. On annule ainsi trois dérivées de G en $u = 0$. La somme d'approximation est la ligne brisée passant par les points

$$f(p\lambda) - \frac{1}{12}[f(p\lambda + \lambda) + f(p\lambda - \lambda) - 2f(p\lambda)].$$

On a une formule d'interpolation dont les nœuds (points où l'écart est nul) ne sont pas donnés d'avance. Une telle formule est à rapprocher des procédés d'interpolation avec report des différences d'ordre élevé sur celles d'ordre inférieur. Il faut aussi souligner que nous ne considérons l'approximation que sur un intervalle de longueur $\lambda$, ce qui est une différence avec les conceptions classiques en matière d'interpolation (2).

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 278.

(2) Z. KOPAL, *Numerical Analysis*, Chapman and Hall, 1955.

CALCUL ANALOGIQUE. — *Exploitation des effets élémentaires dans l'analogie des réseaux résistifs.* Note (*) de M. **Jean Boscher**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étant donné le caractère linéaire de nombreux problèmes étudiés à l'aide des réseaux électriques, il paraît intéressant d'utiliser la méthode des « effets élémentaires » pour la résolution de certains problèmes de conditions aux limites, soit pour simplifier le processus habituel de résolution de ces problèmes, soit pour leur donner une solution que l'analogie électrique ne peut atteindre.

La méthode est particulièrement simple; en effet, soit une fonction $W(x, y)$ régie dans un domaine (D) limité par un contour (C) par l'équation aux dérivées partielles

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(m\frac{\partial W}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(n\frac{\partial W}{\partial y}\right)=0,$$

$m$, $n$, étant des fonctions connues de $x$ et de $y$.

Un réseau ayant été constitué en tenant compte de la valeur en chaque nœud des fonctions $m$, $n$, la méthode des « effets élémentaires » consiste à imposer successivement un potentiel unité sur chaque nœud du contour (C) du réseau, les autres nœuds de (C) étant au potentiel zéro. Pour un certain nœud I du contour porté au potentiel unité, on est donc conduit à imposer en chaque nœud J de (C) un potentiel $[W]_{ij}$ tel que $[W]_{ij}=0$ pour $j\neq i$ et $[W]_{ij}=1$ pour $j=i$. On mesure alors les valeurs des dérivées en $x$ et en $y$ en chaque nœud J du contour, soit $[\partial W/\partial x]_{ij}$ et $[\partial W/\partial y]_{ij}$. On obtient ainsi deux tableaux des effets élémentaires déterminés pour l'ensemble des nœuds I de (C). Notons qu'il est aisé d'obtenir à partir de ces valeurs le tableau des effets élémentaires des dérivées normales $[dW/dn]_{ij}$, ou des dérivées dans une quelconque direction connue. Ces différents tableaux ayant été établis, considérons quelques cas de données aux limites.

*a. Données du type Dirichlet.* — Les valeurs de la fonction W sont connues sur (C), soit $W_i$ la valeur de W au nœud I du contour. Il résulte du caractère linéaire des relations que, si l'on désigne par $(\partial W/\partial x)_j$ la valeur de la dérivée en $x$ au nœud J, on a en appliquant la convention de l'indice muet

$$\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)_j=W_i\left[\frac{\partial W}{\partial x}\right]_{ij}.$$

La sommation étant faite pour $i=1, 2, \ldots, n$, $n$ étant le nombre total de nœuds au contour.

Il est évident que des relations semblables permettent de déterminer $(\partial W/\partial y)_j$, $(dW/dn)_j$ et d'une façon générale toute dérivée au nœud J prise suivant une direction connue.

*b. Données du type Neumann.* — La valeur de la dérivée normale $(dW/dn)$

de la fonction W est connue en chaque nœud du contour, soit par exemple $(dW/dn)_i$ au nœud I. On a encore la même relation, soit

$$W_j \left[\frac{dW}{dn}\right]_{ji} = \left(\frac{dW}{dn}\right)_i,$$

mais cette fois, les $W_j$ sont inconnus et solution d'un système de $n$ équations linéaires. La résolution de ce système fournit les valeurs des $W_j$ et permet de résoudre le problème, soit par une méthode analogique en portant les valeurs $W_j$ au contour d'un réseau électrique, soit en calculant les valeurs en chaque nœud puisque en un nœud A intérieur à (D) on a la relation $W_A = W_j [W]_{jA}$.

*c. Données du type Fourier.* — Elles font intervenir en chaque nœud I du contour une relation de la forme

$$W_i + a_i \left(\frac{dW}{dn}\right)_i = b_i,$$

les coefficients $a_i$ et $b_i$ étant connus en chaque nœud. Il vient alors

$$W_i + a_i W_j \left[\frac{dW}{dn}\right]_{ji} = b_i,$$

la sommation étant faite pour $j = 1, 2, \ldots, n$.

Les $W_j$ sont également solution d'un système de $n$ équations linéaires.

*d. Données diverses de forme linéaire.* — On peut caractériser ces données par une relation linéaire du type

$$W_i + a_i \left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)_i + b_i \left(\frac{\partial W}{\partial y}\right)_i = c_i,$$

les coefficients $a_i$, $b_i$ et $c_i$ étant connus en chaque nœud I du contour. Il en résulte alors la relation suivante :

$$W_i + \left(a_i \left[\frac{\partial W}{\partial x}\right]_{ji} + b_i \left[\frac{\partial W}{\partial y}\right]_{ji}\right) W_j = c_i,$$

la sommation étant faite pour $j = 1, 2, \ldots, n$.

Les $W_j$ sont donc encore solution d'un système de $n$ équations linéaires.

A titre indicatif, nous citerons l'exemple d'application suivant : il s'agit des fonctions harmoniques admettant les axes $Ox$ et $Oy$ et leurs bissectrices comme axes d'antisymétrie, le domaine (D) étant un carré centré en O et de côtés parallèles à $Ox$ et $Oy$.

Les matrices des « effets élémentaires » (obtenus avec une largeur de maille égale à $1/20^e$ de la longueur des côtés du carré) ont été utilisées pour divers cas calculables *a priori*.

Ces exemples permettent de rendre compte de la précision de la méthode des « effets élémentaires ».

*a.* A partir des valeurs de la fonction W connues au contour de (D),

les dérivées normales et les dérivées tangentielles ont été déterminées avec des erreurs relatives inférieures à 0,5 %.

*b.* A partir de la condition de Neumann, la résolution du système d'équations linéaires a permis de retrouver les valeurs de W au contour avec des erreurs relatives inférieures à 0,4 %.

*c.* Dans le cas d'une condition de Fourier du type

$$3\,W + y^2\left(\frac{dW}{dn}\right) = y(3 - y^4),$$

les valeurs de la fonction W au contour ont été obtenues avec des erreurs relatives inférieures à 0,2 %.

*d.* Enfin, dans le cas de conditions sous forme de relations linéaires, les résultats suivants ont été obtenus. A partir d'une première relation

$$W + 2\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right) - y\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right) = 6y,$$

l'application de la méthode a permis de retrouver les valeurs de W au contour avec des erreurs relatives inférieures à 0,5 %. Par contre, une seconde relation

$$2\,W - \left(\frac{\partial W}{\partial x}\right) + y\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right) = -4y^3,$$

dont la forme se prête moins bien à l'application de la méthode a conduit à des erreurs relatives de l'ordre de 1 %.

D'une manière générale on peut donc considérer que la méthode des « effets élémentaires » permet de résoudre ces différents problèmes de données aux limites avec une précision de l'ordre de quelques millièmes. Il est évident qu'une meilleure précision pourrait être obtenue en diminuant la largeur du maillage utilisé.

Notons enfin que cette méthode est également utilisable à partir des calculs effectués par la méthode de « relaxation ».

(*) Séance du 21 décembre 1959.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Processus stochastiques à loi stable positive, permanents, markoviens, stationnaires (non additifs).* Note (*) de M. **Benoit Mandelbrot**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

1. Soit $L_\alpha$ une variable aléatoire (v. a.) stable réduite, maximalement asymétrique dans le sens positif, c'est-à-dire une v. a. définie pour $0 < \alpha < 1$, par la fonction génératrice bilatère $G(s) = e^{-s^\alpha}$ ($s > 0$, et pour $1 < \alpha < 2$, par $G(s) = e^{s^\alpha}$ (*voir* 1 *b* et le n° 7 ci-dessous). Soit $\Lambda$ la famille [1] de processus stochastiques, $U(t)$, tels que : *a.* $U(t)$ non conditionné est la v. a. $L_\alpha$; *b.* les v. a. bidimensionnelles $\{U(t), U(t+T)\}$ sont stables, [2] de la forme

$$\{U(t), U(t+T)\} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} [d_\theta D(\theta, T)]^{\frac{1}{\alpha}} L_\alpha \overline{V}(\theta),$$

où $\overline{V}(\theta)$ est le vecteur unité de direction $\theta$, et $D(\theta, T)$ une fonction croissante bornée de $\theta$, dans le quadrant $0 \leqq \theta \leqq \pi/2$, qui doit satisfaire à

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} d_\theta D(\theta, T)(\cos\theta)^\alpha = \int_0^{\frac{\pi}{2}} d_\theta D(\theta, T)(\sin\theta)^\alpha = 1$$

$\{U(t), U(t+T)\}$ *c*, satisfont à la relation de Chapman-Kolmogoroff des processus markoviens; il s'agit de voir ce qui en résulte pour $D(\theta, T)$.

2. *Cas autorégressif.* Ici, $U(t+T) = e^{-bT} U(t) + [1 - e^{-\alpha bT}]^{1/\alpha} L_\alpha$ (avec $b > 0$). — Contrairement à ce qui se passe dans le cas gaussien, ces processus autorégressifs [3] ne sont pas les seuls processus $\Lambda$ non additifs : ils correspondent au cas très particulier, où $D(\theta, T)$ se réduit à deux sauts : $d_\theta D(\pi/2, T) = 1 - e^{-\alpha bT}$ et $d_\theta D(\theta^0, T) = (\cos\theta^0)^{-\alpha}$, où $\theta^0 = \text{arctg}(e^{-bT})$ (*voir* 1 *a*, n° 6, 2ᵉ alinéa).

3. *Processus $\Lambda$, associés à la promenade au hasard simple de* $\log U(t)$. — Le cas le plus original de $\Lambda$ est celui où $d_\theta D(\pi/2, T) \equiv 0$ (1 *a*, n° 6, 3ᵉ alinéa, et 1 *b*, n° 2). Si $D(\theta, T)$ se réduit à un nombre fini de sauts $d_\theta D(\theta_j, T)$, avec $\log(\text{tg}\,\theta_j) = v_j$, alors, tant que $u \gg 1$, $V(t) = \log U(t)$ varie par sauts $v_j$, avec les probabilités $d_\theta D(\theta_j, T)(\cos\theta_j)^\alpha$ : l'effet du hasard est multiplicatif.

Partons d'une suite de ce type, $U_n(t)$, où $t = k/n$ ($k$ = entier), associée à $D_n(\theta, 1/n)$ ayant un saut pour $\theta_1 = \pi/4$ et deux sauts égaux pour $\theta_2 = \theta^0 < \pi/4$ et $\theta_3 = \pi/2 - \theta^0$. Alors, tant que $u \gg 1$, $V_n(t) = \log U_n(t)$ effectue approximativement une promenade au hasard classique : soient

$$p_n = \text{Prob}(\Delta V = v'' = |\log(\text{tg}\,\theta^0)|], \qquad q_n = \text{Prob}(\Delta V = -v'')$$

et

$$(1 - p_n - q_n) = \text{Prob}(\Delta V = 0).$$

$p_n$, $q_n$ et $v''$ sont déterminés par $D_n$ et la déterminent.

Par itération, la fonction $D_n(\theta, 1)$, associée à la v. a. $\{U(t), U(t+1)\}$, réduite à des sauts $\theta$, tels que $v_j$ a la f. c.

$$[\varphi_n(z)]^n = (1 - p_n - q_n + e^{izv''}p_n + e^{-izv''}q_n)^n = \left\{1 + \frac{p}{n}[\psi(z) - 1]\right\}^n,$$

où le dernier terme s'obtient en posant $p/n$ pour $p_n + q_n$ et $\psi(z)$ pour la f. c. de la v. a. égale à $v''$, avec la probabilité $p^0 = p_n/(p/n)$ et à $-v''$ avec la probabilité $q^0 = q_n/(p/n)$. Gardant $p^0$, $q^0$ et $v''$ fixes, considérons :

$$\varphi_0(z) = \lim_{n \to \infty} [\varphi_n(z)]^n = \exp\{p[\psi(z) - 1]\} = \exp\{p[p^0(e^{izv''} - 1) + q^0(e^{-izv''} - 1)]\}.$$

Ceci reste admissible comme f. c. des $\mathbf{u}_j$ d'une fonction $D_0$ réduite à des sauts, et peut servir à construire une suite $U_0(t)$ ($t$ = entier). La v. a. $v_j$, somme de deux v. a. de Poisson, est infiniment divisible, ce qui permet ensuite d'interpoler $U_0(t)$ à des temps de la forme $k.2^{-i}$, où $i$ va de 1 à l'infini. La démonstration de cette possibilité est moins immédiate que (par exemple) dans le cas du mouvement brownien de Bachelier-Wiener-Lévy; le résultat est simple si $u_0(t)$ et $u_0(t+2T)$ sont tous deux connus et grands : alors $u_0(t+T)$ est le produit de $u_0(t)$ par une v. a. dont la loi dépend de $u_0(t+2T)/u_0(t)$.

Pour tout T, les log (tg $\theta$) de $\{U_0(t), U_0(t+T)\}$ sont donnés par $[\varphi_0(z)]^T$. Quand $T \to \infty$, $D_n(\theta, T)$ et $D_0(\theta, T)$ tendent, au sens de la distance de Lévy, vers la fonction ayant deux sauts, égaux à 1, pour $\theta = 0$ et $\theta = \pi/2$, ce qui correspond bien à des v. a. $U(t)$ et $U(t+\infty)$ indépendantes. L'approximation de $\log U_0(t+T) - \log U_0(t)$, par une promenade au hasard, n'est valable que tant que T est petit, et que le nombre de $v_j$ de probabilité non négligeable est petit.

4. *Processus* $\Lambda$, *associés à d'autres promenades au hasard de* log U ($t$). — Généralisons au cas où $D_n(\theta, 1/n)$ possède un saut pour $\pi/4$ et d'autres sauts $\theta_j$ ($0 < \theta < \pi/2$), associés aux probabilités $1 - p/n$ et $pp_j/n$. Soit $\psi(z)$ la f. c. des $\log(\text{tg}\,\theta_j) = v_j \neq 0$, pourvus des probabilités $p_j$. Comme au n° 3, on peut construire $U_0(t)$, tel que la f. c. des $\log(\text{tg}\,\theta_j)$ soit $\exp\{p[\psi(z) - 1]\}$. Omettons ici le cas où $D_n(\theta, 1/n)$ est plus compliqué.

5. *Combinaison des nos 2 et 4.* — Généralisons au cas où $D_n(\theta, 1/n)$ possède également un saut pour $\theta = 0$ associé à la probabilité $p_0$, et soit $\psi(z)$ la transformée de Fourier des log (tg $\theta_j$) finis et non nuls, pourvus des probabilités $p_j$. On est conduit à définir $D_0(\theta, T)$ telle que les log (tg $\theta$) finis aient la transformée de Fourier $\exp\{p[\psi'(z) - 1]\}$, et que

$$d_\theta D_0(0, T) = 1 - e^{-pp_0T}.$$

Si $d_\theta D_n(\pi/2, 1/n) \neq 0$, on est conduit en inversant les axes dans l'argument ci-dessus, à définir $D_0(\theta, T)$ avec $d_\theta D_0(\pi/2, T) = 1 - e^{-cT}$; la loi des $v_j$ finis est encore infiniment divisible, et se comporte comme si $d_\theta D_0 = 0$.

6. *Différentielle stochastique de* $U_0(t)$. — Dans le cas du n° 4, si T est très petit, la Pr $(dU_0(t) = y)$ prend la forme $Tp(y, u_0(t))$ si $y \neq E(dU_0(t))$

(lequel est de la forme $c'T$); la probabilité d'un petit voisinage de $E(dU_0)$ est de la forme $1 - cT$. Ceci est raisonnable, mais sort cependant du cas traité par Feller [4], dans lequel $p(y, u_0)$ est une distribution de probabilité de $y$, et où par suite le nombre probable de sauts de $U_0(t)$, dans un intervalle de temps donné, est fini. Le cas du n° 2 sort aussi de la théorie de Feller. La différentielle selon K. Itô [4] existe ici, mais elle est d'emploi moins simple que la fonction D, dont elle se déduit; nous comparerons ailleurs en détail ces deux méthodes, pour introduire des lois infiniment divisibles, dans la théorie de processus non additifs.

7. *Appendice : décroissance de la densité réduite de* PL, *quand* $u \to -\infty$. — Au n° 1 de (1 *b*), nous avons signalé que l'*existence* de la fonction génératrice bilatère $G(s)$ entraîne que la densité de PL (stable totalement asymétrique avec $1 < \alpha < 2$) décroît plus vite que toute forme $\exp(-|su|)$, lorsque $u \to -\infty$. Du fait que $G(s) = e^{s^\alpha}$, on peut préciser que $\log[-\log p(u)] \sim \alpha(\alpha - 1)^{-1} \log(-u)$. Posons $v = -u$, $f(v) = -\log p(v)$ [$f(v)$ croît plus vite que toute forme linéaire] et

$$G(s) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(sv) p(v)\, dv = \int_{-\infty}^{\infty} \exp[sv - f(v)]\, dv = \int_{-\infty}^{\infty} \exp[h(v)]\, dv.$$

Si $s$ est grand, la fonction intégrée présente un maximum, pour la valeur $w$ de $v'$ telle que $s = f'(w)$; au voisinage de $w$,

$$h(v) = [sw - f(w)] - \frac{1}{2}(v - w)^2 f''(w) + \frac{1}{6}(v - w)^3 f^3(w) + \ldots.$$

En se limitant aux termes d'ordres 0 et 2,

$$G(s) \sim G^0(s) = \exp[sw - f(w)] \left[\frac{2\pi}{f''(w)}\right]^{-\frac{1}{2}}.$$

Essayons d'égaler cette approximation à $e^{s^\alpha}$, avec $f(v)$ de la forme $Kv^c$; si l'on négligeait même $f''(w)$, il faudrait que $c = \alpha(\alpha - 1)^{-1}$; en tenant compte de $f''(w)$, on trouve seulement le résultat ci-dessus. Pour en estimer la validité, avec le $h(v)$ exact, notons que le terme en $(v - w)^2$ ne donne de contribution non négligeable [en % de $G(s)$] que tant que $(v - w)$ est de l'ordre de $(f''(w))^{-1/2} \sim w^{1-\alpha[2(\alpha-1)]^{-1}}$; le terme en $(v - w)^3$ est alors $\sim w^{-\alpha[2(\alpha-1)]^{-1}}$ c'est-à-dire négligeable; de même pour les autres termes.

Notre résultat fait le pont entre densité gaussienne, pour laquelle $\alpha = c = 2$ [et $G(s) = e^{s^2}$] et la densité de la loi stable réduite positive dans le cas $0 < \alpha < 1$, pour laquelle $p(u) = 0$, quand $u < 0$.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) *Voir* aussi B. Mandelbrot, *Comptes rendus*, 249, 1959, *a*, p. 613; *b*. p. 2153.

(2) P. Lévy, *Théorie de l'addition des variables aléatoires*, 1937, p. 214.

(3) P. Lévy, *Processus stochastiques et mouvement brownien*, 1948, p. 96.

(4) W. Feller, *Math. Ann.*, 113, 1936, p. 119-160; *Trans. Amer. Math. Soc.*, 48, 1940, p. 488; K. Itô, *Mem. Amer. Math. Soc.*, n° 4, 1951.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les équations intégrales aléatoires de Fredholm à noyaux séparables.* Note (*) de M. **Albert T. Bharucha-Reid**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

1. Dans notre étude ([1]), sur les équations opérateurs aléatoires dans les espaces de Banach nous avons considéré l'équation

$$(1)\qquad (T(\omega) - I)\,x(u, \omega) = y(u, \omega),$$

où $x(u, \omega)$ [aussi $y(u, \omega)$] est une variable aléatoire généralisée à valeurs dans un espace de Banach $\mathfrak{X}$ [c'est-à-dire $x(u, \omega)$ est une fonction à valeurs dans $\mathfrak{X}$ mesurable sur l'espace produit $\Omega \times U$, où $(\Omega, \mathfrak{A}, \mu)$ est un espace de probabilité et U est un sous-ensemble fermé borné dans un espace euclidien à $k$ dimensions $R_k$ muni de la mesure de Lebesgue $m$]; $T(\omega)$ est un opérateur aléatoire, I est l'opérateur identique pour tout $\omega \in \Omega$, et $\lambda$ est une constante arbitraire.

Une application concrète de nos résultats est donnée dans ([2]) où $T(\omega)$ est l'opérateur aléatoire de Fredholm :

$$(2)\qquad T(\omega)\,x = \int_{D_\omega} K(t, u)\,x(u, \omega)\,dm(u),$$

et $x(u, \omega)$ est un élément dans l'espace de Orlicz $L(D_\omega, m(D_\omega))$. Dans (2), l'intégrale est définie sur un domaine aléatoire $D_\omega \in U$, le domaine particulier $D_\omega$ sur lequel l'intégrale est définie dépend du choix de $\omega \in \Omega$; par suite l'intégrale est définie sur un domaine $D_\omega$ à probabilité

$$\mu(A) = \mathfrak{P}\{\omega_0 \in A\},\quad A \in \mathfrak{A}.$$

L'intégrale est supposée exister au sens de Lebesgue pour presque chaque $\omega \in \Omega$.

2. Dans cette Note nous considérons l'équation intégrale aléatoire de Fredholm ([3]) :

$$(3)\qquad x(t, \omega) - \lambda \int_{D_\omega} K(t, u)\,x(u, \omega)\,dm(u) = y(t)$$

lorsque le noyau $K(t, u)$ est *séparable* (*dégénéré*, ou *noyau de Pincherle-Goursat*), c'est-à-dire $K(t, u)$ est de la forme ([4])

$$(4)\qquad K(t, u) = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i(t)\,\beta_i(u).$$

On peut toujours supposer que les $n$ fonctions $\alpha_i(t)$ sont linéairement indépendantes entre elles et que de même les $n$ fonctions $\beta_i(u)$ sont linéairement indépendantes entre elles.

Comme dans le cas classique [*voir* ([5])], les équations à noyaux séparables sont d'importance pour obtenir les solutions approximatives des équations intégrales aléatoires de Fredholm lorsque le noyau est capable d'être approximé par un polynome en $t$ et $u$.

Considérons une équation intégrale aléatoire de Fredholm à noyau séparable [équation (3)], où le noyau K $(t, u)$ est de la forme (4). L'équation (3) peut manifestement s'écrire

$$x(t, \omega) - \lambda \sum_{j=1}^{n} \alpha_i(t) \int_{D_\omega} \beta_i(u)\, x(u, \omega)\, dm(u) = y(t). \tag{5}$$

*a.* $x(t, \omega)$ désignant une solution de l'équation intégrale aléatoire (3), considérons les $n$ variables aléatoires ordinaires

$$\gamma_i(\omega) = \int_{D_\omega} \beta_i(u)\, x(u, \omega)\, dm(u), \qquad (i = 1, 2, \ldots, n). \tag{6}$$

La connaissance de ces $n$ variables aléatoires ordinaires entraîne la connaissance de la variable aléatoire généralisée $x(t, \omega)$ puisque, d'après l'équation (5) :

$$x(t, \omega) = \lambda \sum_{i=1}^{n} \gamma_i(\omega)\, \alpha_i(t) + y(t). \tag{7}$$

Il en résulte que les $\gamma_i(\omega)$ doivent satisfaire aux équations obtenues en reportant dans (6) l'expression de $x(t, \omega)$ fournie par l'équation (7). Il vient ainsi

$$\gamma_i(\omega) = \lambda \sum_{j=1}^{n} \gamma_j(\omega) \int_{D_\omega} \alpha_j(u)\, \beta_i(u)\, dm(u) + \int_{D_\omega} \beta_i(u)\, y(u)\, dm(u),$$

$i = 1, 2, \ldots, n$. Si nous introduisons les quantités aléatoires

$$a_{ij}(\omega) = \int_{D_\omega} \alpha_j(t)\, \beta_i(t)\, dm(t), \qquad b_i(\omega) = \int_{D_\omega} \beta_i(t)\, y(t)\, dm \tag{8}$$

qui ne dépendent que du noyau (4) et de la variable aléatoire généralisée $y(t)$, on voit que les $\gamma_i(\omega)$ satisfont nécessairement aux relations

$$\gamma_i(\omega) - \lambda \sum_{j=1}^{n} a_{ij}(\omega)\, \gamma_j(\omega) = b_i(\omega), \qquad (i = 1, 2, \ldots, n). \tag{9}$$

Ainsi à toute solution $x(t, \omega)$ de l'équation aléatoire (3), les formules (6) font correspondre un système de $n$ variables aléatoires $\gamma_i(\omega)$ qui constitue une solution des $n$ équations linéaires à $n$ inconnues (9).

*b.* Réciproquement soit $(\gamma_1(\omega), \gamma_2(\omega), \ldots, \gamma_n(\omega))$ une solution du système (9). A cet ensemble de $n$ variables aléatoires la relation (7) fait correspondre une variable aléatoire généralisée $x(t, \omega)$ [*voir* ([7])]. Il est clair

que cette fonction $x(t, \omega)$ est la solution de l'équation intégrale aléatoire de Fredholm proposée. On a en effet

$$\int_{D_\omega} \beta_i(t)\, x(t, \omega)\, dm(t) = \lambda \sum_{j=1}^{n} \gamma_j(\omega) \int_{D_\omega} \alpha_j(t)\, \beta_i(t)\, dm(t) + \int_{D_\omega} \beta_i(t)\, y(t)\, dm(t)$$

$$= \lambda \sum_{j=1}^{n} a_{ij}(\omega)\, \gamma_j(\omega) + b_i(\omega),$$

soit, d'après (9) :

$$\int_{D_\omega} \beta_i(t)\, x(t, \omega)\, dm(t) = \gamma_i(\omega).$$

En reportant dans (7) cette expression des $\gamma_i(\omega)$, cette relation prend la forme (3), ce qui démontre la propriété.

Nous pouvons donc énoncer le théorème suivant, qui est analogue au théorème classique :

THÉORÈME. — *La résolution d'une équation intégrale aléatoire de Fredholm à noyau séparable de rang n est équivalente à la résolution d'un système de n équations linéaires algébriques aléatoires à n inconnues.*

(*) Séance du 11 janvier 1960.

(1) *Bull. Acad. Polon. Sc., Sér. des math. astr. et phys.*, 7, 1959.

(2) *Transactions of the Second Prague Conference on Information Theory, Statistical Decision Functions, Random Processes*, 1959, 1960.

(3) Nous supposons que la variable aléatoire généralisée $y(t, \omega) = y(t)$ pour tous $\omega \in \Omega$.

(4) Il est aussi possible de considérer l'équation (5) définie sur le domaine U avec un noyau séparable

$$K_\omega(t, u) = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i(t)\, \beta_i(u, \omega), \qquad \text{où} \quad \beta_i(u, \omega) = \beta_i(u) \qquad \text{pour} \quad u \in D_\omega$$

et zéro autrement.

(5) A. T. LONSETH, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 60, 1954, p. 415-430.

(*Université d'Oregon, Eugene, Oregon, U. S. A.*)

THÉORIE DES GRAPHES. — *Une généralisation de l'algorithme de Ford-Fulkerson relatif aux réseaux du transport.* Note (*) de M. **Alain Ghouila-Houri**, transmise par M. Georges Darmois.

Cette Note a pour objet le problème suivant :

On considère un ensemble X de $n$ éléments $x^1, x^2, \ldots, x^n$, et une application de X dans lui-même [pour la terminologie, *voir* (1)]. Soit G le graphe associé à cette application. Nous supposons que G est sans boucle. Soit U l'ensemble des arcs, V une partie de U; à tout arc $u \in U$ est associé un entier positif C $(u)$ appelé capacité. On demande d'affecter à chaque arc $u$ un nombre $n(u)$ de manière que :

*a.* pour tout $u$, $n(u)$ soit un entier compris entre o et C $(u)$;

*b.* pour chaque sommet, la somme des nombres $n(u)$ relatifs aux arcs qui lui sont incidents vers l'intérieur, égale la somme analogue relative aux arcs qui lui sont incidents vers l'extérieur;

*c.* la quantité $\sum_{u\in V} n(u)$ soit maximale.

On appellera solution, une fonction $n(u)$ vérifiant *a* et *b*; solution optimale une solution vérifiant *c*.

La méthode de résolution proposée comporte plusieurs étapes :

1. On associe au graphe G un graphe $\overline{G}$ ayant une infinité de sommets :

$$x_p^i \qquad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

l'entier $p$ varie de $-\infty$ à $+\infty$.

Les arcs de $\overline{G}$ sont définis de la façon suivante :

— à tout arc $v \in V$ d'extrémité initiale $x^i$, d'extrémité terminale $x^j$ on fait correspondre une infinité d'arcs de $\overline{G}$ : $\overline{v}_p$ où $p$ varie de $-\infty$ à $+\infty$. L'arc $\overline{v}_p$ a pour extrémité initiale $x_p^i$, pour extrémité terminale $x_{p+1}^j$, pour capacité C $(\overline{v}_p)$ = C $(v)$;

— à tout arc $u \notin V$ de G d'extrémité initiale $x^i$, d'extrémité terminale $x^j$, on fait correspondre une infinité d'arcs de $\overline{G}$ : $\overline{u}_p$ où $p$ varie de $-\infty$ à $+\infty$. L'arc $\overline{u}_p$ a pour extrémité initiale $x_p^i$, pour extrémité terminale $x_p^j$, pour capacité C $(\overline{u}_p)$ = C $(u)$.

2. Soit $\overline{U}$ l'ensemble des arcs de $\overline{G}$ : on appelle *solution* dans $\overline{G}$ une fonction $n(u)$ définie sur $\overline{U}$ vérifiant *a* et *b*. On appelle *solution périodique* dans $\overline{G}$ une solution $n(u)$ telle que $n(u_1) = n(u_2)$ si $u_1$ et $u_2$ correspondent au même arc de G (nous dirons dans ce cas que $u_1$ et $u_2$ sont homologues). Il y a correspondance biunivoque entre les solutions de G et les solutions périodiques de $\overline{G}$.

A toute fonction $p(i)$ on peut associer l'ensemble E $[p(i)]$ des sommets $x_p^i$ de $\overline{G}$ tels que $p \leq p(i)$, l'ensemble U $[p(i)]$ des arcs de $\overline{G}$ dont l'extrémité

initiale appartient à $E[p(i)]$, et dont l'extrémité finale n'appartient pas à $E[p(i)]$, et l'ensemble $W[p(i)]$ des arcs dont l'extrémité terminale appartient à $E[p(i)]$ et dont l'extrémité initiale n'appartient pas à $E[(p(i)]$. Pour toute solution dans $\overline{G}$, en raison de la condition $b$, la quantité

$$\sum_{u \in U[p(i)]} n(u) - \sum_{u \in W[p(i)]} n(u)$$

est indépendante de $p(i)$ : nous la noterons $F[n(u)]$. Nous avons, quel que soit $p(i)$, et quelle que soit $n(u)$

$$\text{(E)} \qquad F[n(u)] \leq \sum_{u \in U[p(i)]} C(u) = C[p(i)].$$

Si $N(u)$ est la solution périodique dans $\overline{G}$ correspondant à la solution $n(u)$ dans G, on a

$$\sum_{u \in V} n(u)' = \sum_{u \in U \text{ (fonction constante de } i)} N(u) = F[N(u)]$$

puisque W (fonction constante de $i$) $= \emptyset$.

Le problème posé revient à chercher une solution périodique dans $\overline{G}$, $n(u)$, telle que $F[n(u)]$ soit maximale.

3. A toute fonction $p(i)$, associons le graphe $G[p(i)]$ défini comme suit :

— les sommets de $G[p(i)]$ sont les éléments de $\Delta[p(i)] = E[p(i)] - E[p(i) - 1]$, auxquels on adjoint quatre points I, J, $I_0$ et $J_0$;

— les arcs de $G[p(i)]$ sont les arcs de G auxquels on a fait subir la transformation qui consiste à remplacer par I toute extrémité appartenant à $E[p(i) - 1]$; par J toute extrémité n'appartenant pas à $E[p(i)]$, et à supprimer tout arc qui se trouve alors avoir ses deux extrémités confondues; et auxquels on ajoute un arc $(I_0, I)$ et un arc $(J, J_0)$, tous deux de capacité infinie.

On distinguera parmi les arcs autres que $(I_0, I)$ et $(J, J_0)$ :

— l'ensemble $U_1$ des arcs qui n'ont ni I ni J pour extrémité;

— l'ensemble $U_2$ des arcs dont l'extrémité initiale est I, ou dont l'extrémité terminale est J;

— l'ensemble $U_3$ des arcs dont l'extrémité terminale est I, ou dont l'extrémité initiale est J.

4. Le graphe [2] $G[p(i)]$ est un réseau de transport. On peut lui appliquer l'algorithme de Ford-Fulkerson pour déterminer le flot maximum $N[p(i)]$ transitant de $I_0$ vers $J_0$. On a $N[p(i)] \geq 0$, car il est toujours possible de faire passer un flot nul. On a aussi $N[p(i)] \leq C[p(i)]$ d'après le théorème de Ford-Fulkerson puisque $C[p(i)]$ est la capacité de la coupe définie par le sous-ensemble $(J, J_0)$ de l'ensemble des sommets.

D'autre part, l'algorithme de Ford-Fulkerson conduit à une partition de l'ensemble de sommets de $G[p(i)]$ en sommets marqués (dont $I_0$) et

non marqués (dont $J_0$). On peut dès lors faire correspondre à $p(i)$ la fonction $\varphi_{p(i)}(i)$ égale à $p(i)$ si $x^i_{p(i)}$ est marqué, à $p(i) - 1$ si $x^i_{p(i)}$ n'est pas marqué. Remarquons que $N[p(i)] = C[\varphi_{p(i)}(i)]$ : en effet, $C[\varphi_{p(i)}(i)]$ est précisément la capacité de la coupe définie par l'ensemble des sommets non marqués.

5. Si $N[p(i)] = C[p(i)]$ faisons passer dans $G[p(i)]$ un flot maximum. Les arcs de $U_2$ sont saturés. Les arcs de $U_3$ ont un flot nul.

D'autre part, un arc de $U_\lambda$ et un arc de $U_\mu$, pour $\lambda \neq \mu$, ou pour $\lambda = \mu = 1$, ne peuvent correspondre à deux arcs identiques ou homologues de $\overline{G}$.

Tout arc $u$ de $\overline{G}$ est l'homologue d'au moins un arc correspondant à un arc $v$ de $G[p(i)]$. Si $v \in U_1$, prenons $n(u)$ égal à la quantité de flot porté par $v$. Si $v \in U_2$, prenons $n(u)$ égal à la quantité de flot porté par $v$, c'est-à-dire $C(v) = C(u)$. Si $v \in U_3$, prenons de même $n(u) = 0$.

On obtient ainsi une solution périodique de $\overline{G}$. (On peut vérifier facilement *a* et *b*.) Cette solution est telle que

$$F[n(u)] = \sum_{u \in U[p(i)]} n(u) - \sum_{u \in W[p(i)]} n(u) = \sum_{u \in U[p(i)]} C(u) - \sum_{u \in W[p(i)]} O = C[p(i)].$$

Elle maximalise donc bien F [en raison de (E)] et fournit ainsi une solution optimale du graphe G.

6. Nous venons de montrer comment on pourrait obtenir une solution optimale du graphe G si l'on connaissait une fonction $p(i)$ telle que $N[p(i)] = C[p(i)]$. D'où l'intérêt du théorème suivant :

THÉORÈME. — *Il existe* $p(i)$ *telle que* $N[p(i)] = C[p(i)]$.

*Démonstration.* — Considérons la suite de fonctions $p_0(i), p_1(i), \ldots, p_n(i), \ldots$ définie à partir de la fonction arbitraire $p_0(i)$ au moyen de la relation de récurrence $p_{n+1}(i) = \varphi_{p_n(i)}(i)$ : il lui correspond la suite d'entiers positifs : $C[p_0(i)], C[p_1(i)], \ldots, C[p_n(i)], \ldots$. Cette suite ne peut constamment décroître strictement. Il existe donc un entier $n$ tel que $C[p_n(i)] = [C p_{n+1}(i)]$. Or

$$N[p_n(i)] = C[\varphi_{p_n(i)}(i)] = C[p_{n+1}(i)].$$

On a donc

$$N[(p_n(i)] = C[p_n(i)].$$

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) C. BERGE, *La Théorie des graphes et ses applications*, Paris, 1958.

(2) En réalité $G[p(i)]$ est un multigraphe; car il peut y avoir plusieurs arcs d'extrémité initiale I (par exemple) et de même extrémité terminale. Mais on peut facilement se rendre compte que les résultats de Ford-Fulkerson restent valables pour des multigraphes.

HYDRAULIQUE. — *Détermination des caractéristiques d'un système de mesure pour l'étude des variations rapides de niveau.* Note de MM. **André Barbe** et **Jean Nougaro**, transmise par M. Léopold Escande.

Le choix d'un appareillage enregistreur permettant de fixer l'image *fidèle* d'un phénomène transitoire, tel que celui des oscillations secondaires, a toujours préoccupé les chercheurs. Cette étude en effet, conduit à des enregistrements de variations rapides d'un plan d'eau au passage de l'intumescence, dans lesquels on ne peut tolérer d'anamorphoses (amortissement d'amplitude, déphasage, etc.).

C'est dire que seuls peuvent convenir des systèmes strictement électriques et électroniques diminuant les effets d'inertie. On peut se rendre compte rapidement de l'ordre de grandeur de la vitesse ascensionnelle du plan d'eau en assimilant les oscillations secondaires à des ondulations sinusoïdales de la forme

$$H = A \sin\left(2\pi \frac{t}{T}\right).$$

Cette vitesse maximum $v_m$ sera donc

$$v_m = \left(\frac{dH}{dt}\right)_m = \frac{2\pi A}{T}.$$

Si l'amplitude A est de l'ordre de 0,15 m et la période T = 1 s on voit que

$$v_m \# 1 \text{ m/s}.$$

L'appareillage de mesure se compose d'un organe capteur et d'un enregistreur.

Le capteur (1) transforme la grandeur à étudier (le tirant d'eau variable) en une grandeur électrique facilement mesurable : l'intensité du courant circulant dans un circuit série alimenté à tension constante. Les variations d'intensité peuvent alors être enregistrées soit sur un milliampèremètre enregistreur graphique, soit sur un enregistreur photographique équipé d'un galvanomètre approprié. Il semblait intéressant de comparer la fidélité de réponse de ces deux types d'appareils; le laboratoire disposait pour cela d'un milliampèremètre enregistreur et d'un enregistreur photographique comportant plusieurs boucles galvanométriques identiques. Le montage expérimental schématisé sur la figure 1 permet d'enregistrer simultanément l'image d'un même train d'ondes sur les deux types d'appareil.

A l'aide de ce montage, on a d'abord déterminé la valeur de la fréquence critique $f_c$ du phénomène au-dessus de laquelle chaque appareil commence à amortir le signal injecté, et ensuite le taux d'amortissement de ces enregistreurs, travaillant aux environs de cette fréquence critique $f_c$.

*a.* Pour la première partie de cette étude, une jauge à résistance fut montée sur un excentrique d'amplitude réglable et pouvant tourner à

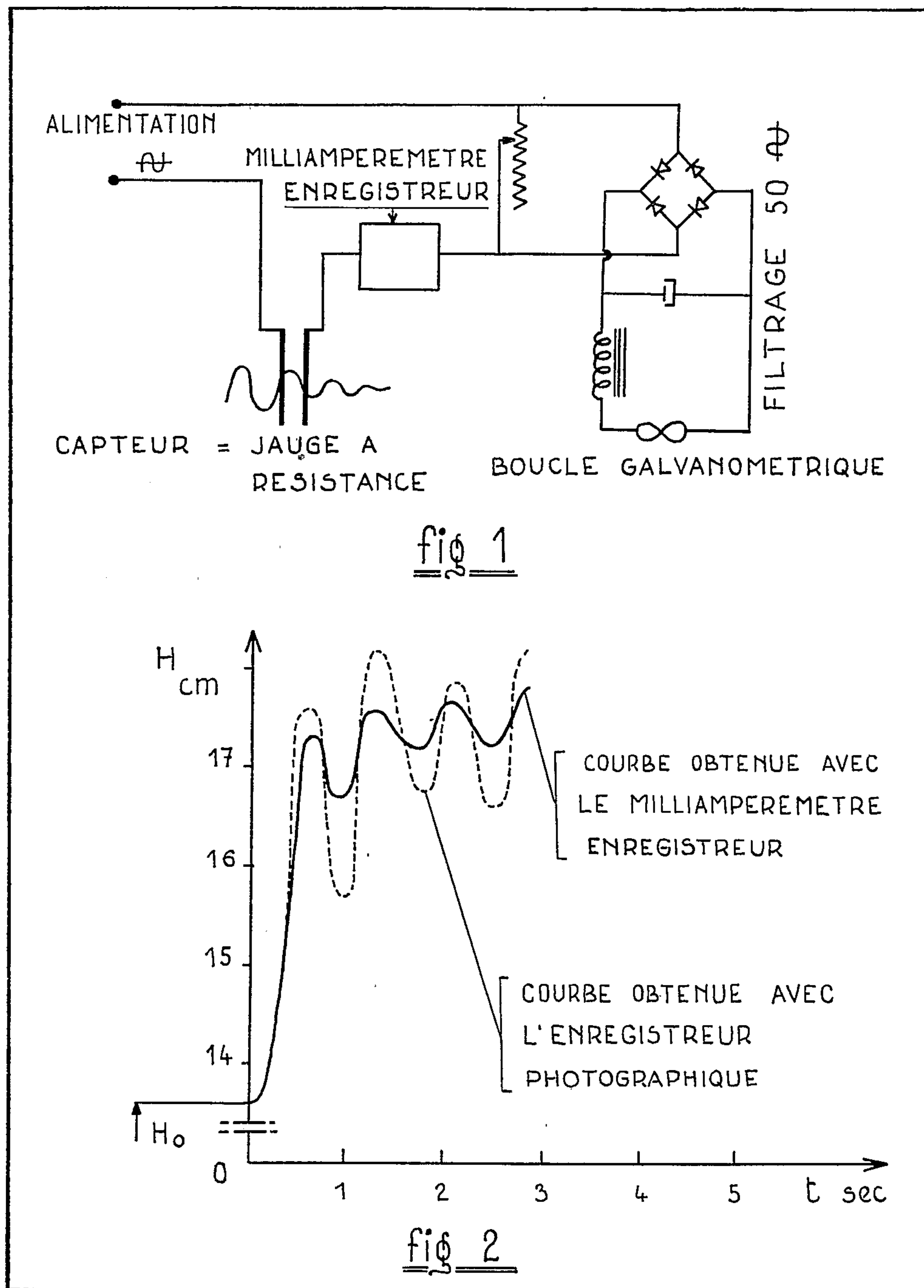



fig 1

fig 2

différentes vitesses, de façon à animer celle-ci, d'un mouvement alternatif vertical d'amplitude et de fréquence connues. Cette jauge plongeait ainsi dans un bassin de grande surface contenant de l'eau calme.

Plusieurs enregistrements simultanés sur les deux types d'appareils furent ainsi effectués, chacun correspondant à une amplitude et une fréquence bien déterminée.

Ces essais ont permis de dégager les conclusions suivantes :

1° l'amortissement du milliampèremètre enregistreur apparaît très vite dès que la fréquence dépasse la valeur critique $f_c = 1$ p/s;

2° l'amortissement de l'enregistreur photographique équipé du premier système de filtrage n'apparaît qu'au-dessus de $f_c = 10$ p/s. Un deuxième filtre ayant permis d'élever ce seuil à $f'_c = 20$ p/s.

*b*. La deuxième partie de cette étude a été réalisée à partir d'enregistrements simultanés de trains d'ondes de fréquence légèrement supérieure à la seconde et d'amplitude connue.

Les courbes H ($t$) de la figure 2 mettent bien en évidence le manque de fidélité, l'inertie et l'amortissement du tracé obtenu sur le milliampèremètre enregistreur par rapport à celui de l'enregistreur photographique.

La supériorité de ce dernier appareil, pour les besoins de ces recherches, semble établie et il paraît même possible d'améliorer encore ses performances grâce à un nouveau filtrage et une alimentation stabilisée, actuellement à l'étude. La fréquence critique $f''_c = 40$ p/s sera alors la nouvelle limite de ses possibilités. Elle permettra de couvrir largement la plage de variation de fréquence des cas qui nous intéressent.

(1) J. Nougaro et J. Lagasse, *Comptes rendus*, 236, 1952, p. 56.

PHYSIQUE PLANÉTAIRE. — *La vie sur la planète Mars.*
Note (*) de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. André Danjon.

L'analyse de la lumière polarisée sur les contrées sombres et saisonnièrement variables de la surface de Mars révèle une structure de petits éléments qui s'épanouissent à l'arrivée de l'eau comme le font sur Terre nos organismes animés.

*Recherches antérieures.* — Les observations télescopiques recueillies sur la planète Mars depuis le milieu du siècle dernier avaient montré que les étendues sombres qui recouvrent certaines régions du sol de cet astre ne sont pas immuables; elles manifestent des changements de couleur et de contraste; leur structure télescopique détaillée se modifie chaque année. Le phénomène est en grande partie saisonnier; l'assombrissement des taches du sol se manifeste d'abord dans les régions polaires au milieu du printemps, puis se propage lentement vers l'équateur qu'il atteint à la fin de l'été. L'hypothèse d'une végétation répartie sur le sol a été très tôt avancée à partir de ces données.

On a associé la propagation de l'assombrissement à la diffusion vers l'équateur de la vapeur d'eau issue de la sublimation des calottes polaires. Les mesures photométriques réalisées récemment dans mon laboratoire par J. Focas favorisent une telle relation (1), (2).

En 1911 S. Arrhenius chercha à expliquer ces variations par l'action de l'humidité et des émanations de $H_2S$ sur des efflorescences salines (3). A. Dauvillier précisa en 1947 que certaines cristallisations vivement colorées par l'ultraviolet pouvaient se décolorer sous l'action de la vapeur d'eau (4).

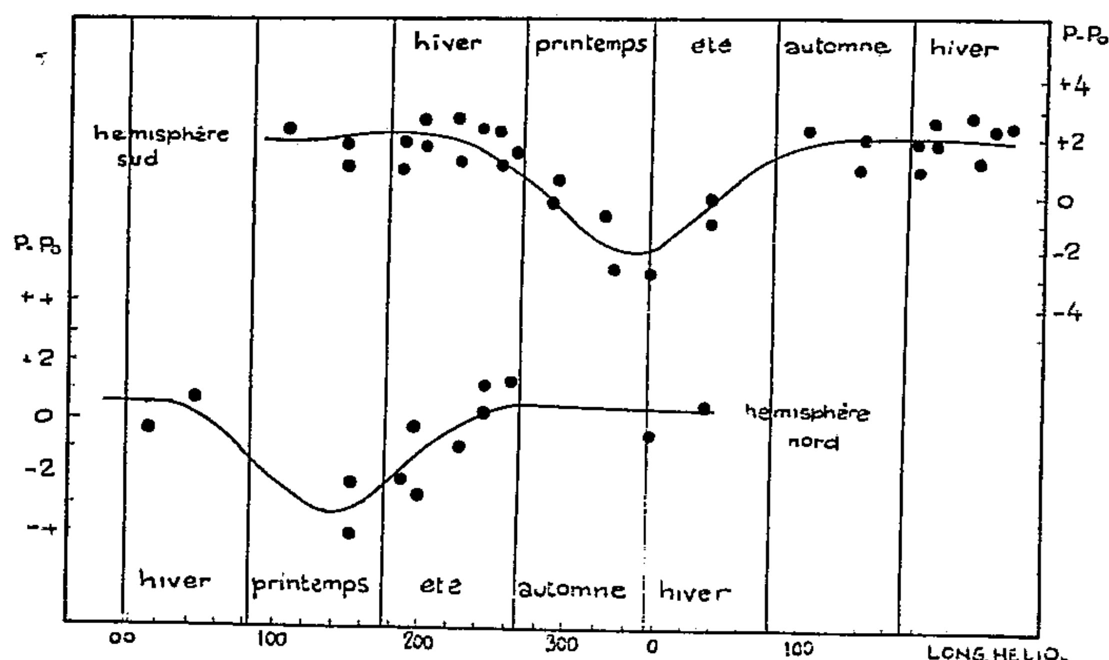
Les poussières soulevées dans les régions désertiques par le vent se déposent sur l'ensemble de la planète. Selon E. Öpik elles devraient effacer rapidement les taches du sol si celles-ci n'étaient douées d'une propriété de régénération semblable à celle rencontrée chez certains végétaux (5). Selon D. B. Mc Laughlin au contraire des vents réguliers étaleraient saisonnièrement les cendres renouvelées par volcanisme (6), mais les observations ne s'accordent pas avec cette interprétation. G. P. Kuiper a suggéré l'existence de grandes étendues sombres relativement lisses, recouvertes de poussières et partiellement dégagées par les vents saisonniers (7).

W. Sinton découvrit récemment trois bandes d'absorption dans le spectre infrarouge des régions sombres; elles semblent caractériser des composés du groupement $C—H_2$ qui se rencontrent sur Terre principalement dans la matière organique animée et qu'on retrouve sur certains lichens (8).

*Observations polarimétriques.* — J'ai examiné le problème de la vie sur la planète Mars par l'analyse de la lumière polarisée. J'atteins de la sorte la structure du sol à l'échelle microscopique. Les premières mesures polari-

métriques sur les territoires sombres variables de la surface de Mars furent recueillies en 1948. La proportion de lumière polarisée est relevée sous différents angles de phase. La polarisation s'écarte radicalement de celle donnée au laboratoire sur des sols imbibés d'eau, ou recouverts d'efflorescences analogues à celles invoquées par Arrhenius et par Dauvillier. Elle n'est pas compatible avec les surfaces lisses suggérées par Kuiper. Elle caractérise un dépôt irrégulier de granules sombres très absorbants (9). On la retrouve, en particulier, sur des semis de petites algues microscopiques du type cryophite ou phéophycée (10), (11).

*Variation saisonnière de la polarisation.* — Les premières observations avaient révélé que la polarisation des taches sombres varie fortement




selon la saison martienne (10), (11), (12). Cherchant à préciser ce très singulier phénomène, j'ai mesuré régulièrement la polarisation de la lumière sur les différentes contrées martiennes, au cours de chacun des derniers rapprochements de la planète. L'organisation d'une coopération entre les Observatoires de Meudon, Athènes et Yerkes permit de réunir 3 700 déterminations polarimétriques jusqu'en 1958 au Pic du Midi et à Athènes, par J. Focas et par l'auteur. La documentation couvre maintenant le cycle complet des saisons martiennes.

Sur le graphique de la figure j'ai reporté en abscisses la longitude héliocentrique de la planète sur son orbite, ainsi que les limites des saisons correspondantes, pour les deux hémisphères. Les ordonnées donnent la différence $P - P_0$ entre les proportions de lumière polarisée P relevées sur les contrées variables teintées de sombre, et celles $P_0$ qui caractérisent les territoires désertiques voisins. Les polarisations sont données en millièmes, sous l'angle de phase 25° ou interpolée à cet éclairement. Seules ont été retenues les mesures obtenues lorsque l'atmosphère de la planète semblait complètement privée de nuages ou de voiles de poussière. Les mesures ont été classées par hémisphères, les régions équatoriales étant rattachées successivement au groupe intéressé par la variation saisonnière.

En automne et en hiver les régions sombres polarisent la lumière à

peu près de la même façon que les grandes étendues ocrées désertiques qui les environnent, et que nous savons être complètement ensablées par des grains d'oxydes ferriques très teintés ([11]), ([12]). Dès le début du printemps martien ces contrées grises s'assombrissent; la figure montre que, simultanément, la polarisation est altérée. Cette variation atteint son maximum à la fin du printemps, tandis que la région gagne son plus grand assombrissement. Elle s'atténue et disparaît pour la fin de l'été. Cette modification semble accompagner très exactement le changement d'intensité, tel que M. Focas l'a mesuré ([2]). Elle est maximale dans les régions circumpolaires où elle atteint 7/1000$^e$. Elle vaut 4/1000$^e$ aux latitudes tempérées et semble plus faible à l'équateur. Elle paraît liée, comme le contraste, à la teneur de l'air en vapeur d'eau.

*Interprétation.* — La nature de la polarisation indique sur le sol une substance nécessairement granulaire et très vivement teintée. La variation traduit une transformation saisonnière de la morphologie même de ces grains. Une telle propriété n'est pas familière aux processus minéralogiques. Elle s'explique en supposant la présence sur le sol, en certaines contrées, de petits éléments capables de s'épanouir à l'apparition de la vapeur d'eau, à la manière de nos organismes animés.

(*) Séance du 11 janvier 1960.

([1]) A. DOLLFUS, *La Météorologie*, 42, 1956, p. 82.
([2]) J. H. FOCAS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 626.
([3]) S. ARRHENIUS, *Les atmosphères des planètes*, Paris, Hermann, 1911.
([4]) A. DAUVILLIER, *Genèse, nature et évolution des planètes*, Paris, Hermann, 1947.
([5]) E. ÖPIK, *Irish J.*, 1, 1946, p. 50.
([6]) D. B. MC LAUGHLIN, *Astr. J.*, 60, 1955, p. 261.
([7]) G. P. KUIPER, *Aph. J.*, 125, 1957, p. 307.
([8]) W. M. SINTON, *Lowell Obs. Bull.*, n° 103, 1959.
([9]) A. DOLLFUS, *Ann. Astroph.*, 19, 1956, p. 83.
([10]) A. DOLLFUS, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 467.
([11]) A. DOLLFUS, *Thèse*, Paris et Suppl. *Ann. Astroph.*, 1955.
([12]) A. DOLLFUS, *P. A. S. P.*, 70, 1958, p. 56.

(*Observatoire de Paris, Meudon.*)

RELATIVITÉ. — *La radiation totale en théorie unitaire du champ d'Einstein.* Note de M. **Saiyid Izhar Husain**, présentée par M. Joseph Pérès.

Définition de la radiation totale d'énergie en champ unitaire, et démonstration de la « propriété de rayon » pour la propagation du front d'onde de radiation.

1. Dans le cadre de la théorie unitaire d'Einstein, l'élément primitif est une variété différentiable $V_4$ de classe ($C^2$, $C^4$ par morceaux) munie d'un champ de tenseurs non symétriques $g_{\alpha\beta}$ de classe ($C^1$, $C^3$ p. m.) tel que $g \neq 0$ et $g_{\alpha\beta} X^\alpha X^\beta$ soit de type hyperbolique normal, et d'une connexion affine dont les coefficients $\Gamma^\alpha_{\beta\gamma}$ sont de classe ($C^0$, $C^2$ p. m.). Ces éléments sont restreints aux équations de champ d'Einstein.

Nous postulons, comme l'ont fait Lichnerowicz [1] et Pirani [2] en Relativité générale, que la radiation totale d'énergie en champ unitaire est caractérisée par le tenseur de courbure $P^\alpha_{\beta.\lambda\mu}$ de la variété $V_4$.

Par l'étude du problème de Cauchy, Lichnerowicz [3] a démontré que parmi les variétés caractéristiques $V_3^c$ des équations du champ unitaire, figurent les hypersurfaces $\Sigma$ tangentes au cône élémentaire ($C_x$)

$$(C_x) \qquad l_{\alpha\beta}\, dx^\alpha dx^\beta = 0 \qquad (\text{où } l^{\alpha\beta} = g^{\underline{\alpha\beta}}).$$

Cette étude conclut à l'existence de surfaces d'onde du champ unitaire solutions de l'équation

$$l^{\alpha\beta}\, \partial_\alpha f\, \partial_\beta f = 0,$$

$f(x^\alpha) = 0$ étant l'équation locale d'une de ces hypersurfaces $\Sigma$.

Le front d'onde de la radiation d'énergie en champ unitaire fait apparaître les discontinuités du tenseur de courbure à la traversée de l'hypersurface $\Sigma$ tangente au cône élémentaire $C_x$.

2. Soit le symbole [...] représentant la discontinuité à la traversée de l'hypersurface caractéristique $\Sigma$; selon la condition de Hadamard [4], on a

$$(2.1) \qquad [\partial_\lambda \Gamma^\alpha_{\beta\mu}] = l_\lambda A^\alpha_{\beta\mu} \qquad (l_\lambda = \partial_\lambda f),$$

où $A^\alpha_{\beta\mu}$ sont les « paramètres de discontinuité » qui subissent la transformation

$$(2.2) \qquad A^\lambda_{\mu\nu} \to A^\lambda_{\mu\nu} + t^\lambda l_\mu l_\nu \qquad (\text{avec } [\partial_{\alpha'\beta'\gamma'} x^\lambda] = t^\lambda l_{\alpha'} l_{\beta'} l_{\gamma'}).$$

Il a été démontré dans une Note antérieure [5]

$$(2.3) \qquad l^\alpha l_\alpha = 0$$

et

$$(2.4) \qquad l^\rho D_\rho l_\alpha = 0,$$

où $l^\alpha = l^{\alpha\rho} l_\rho$, et D représente la dérivation covariante par rapport à la

connexion riemannienne définie par $l_{\alpha\beta}$ [selon Lichnerowicz (3), $l_{\alpha\beta}$ peut jouer le rôle de métrique en théorie unitaire].

Ainsi, les trajectoires sur $\Sigma$ du champ $\vec{l}$ sont des géodésiques isotropes.

En étudiant la propagation des discontinuités de $P^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}$ nous avons démontré (5)

$$2l^{\rho}D_{\rho}[P^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}]+l_{\mu}[D_{\rho}P^{\alpha}_{\beta,}{}^{\rho}{}_{\lambda}]+l_{\lambda}[D_{\rho}P^{\alpha}_{\beta,\mu}{}^{\rho}]\simeq 0, \tag{2.5}$$

où la notation de congruence ($\simeq$) était entendue modulo des termes en $[P^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}]$, c'est-à-dire

$$[P^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}]=l_{\lambda}A^{\alpha}_{\beta\mu}-l_{\mu}A^{\alpha}_{\beta\lambda}\simeq 0. \tag{2.6}$$

Posant

$$l^{\rho}D_{\rho}A^{\alpha}_{\beta\mu}=C^{\alpha}_{\beta\mu}$$

et utilisant (2.4) on tire de (2.5)

$$l_{\lambda}C^{\alpha}_{\beta\mu}-l_{\mu}C^{\alpha}_{\beta\lambda}+l^{\rho\nu}D_{\rho}l_{\nu}(l_{\mu}A^{\alpha}_{\beta\lambda}-l_{\lambda}A^{\alpha}_{\beta\mu})-l_{\mu}A^{\alpha}_{\beta\nu}l^{\rho\nu}D_{\rho}l_{\lambda}+l_{\lambda}A^{\alpha}_{\beta\nu}l^{\rho\nu}D_{\rho}l_{\mu}\simeq 0.$$

En vertu de (2.6) et utilisant encore (2.4), il vient :

$$l_{\lambda}C^{\alpha}_{\beta\mu}-l_{\mu}C^{\alpha}_{\beta\lambda}\simeq 0. \tag{2.7}$$

Nous pouvons donc écrire

$$C^{\alpha}_{\beta\mu}\simeq t^{\alpha}_{\beta}l_{\mu}$$

ou

$$\boxed{l^{\rho}D_{\rho}A^{\alpha}_{\beta\gamma}\simeq t^{\alpha}_{\beta}l_{\gamma}.} \tag{I}$$

Encore à partir de (I), et utilisant (2.4), on obtient

$$l^{\rho}D_{\rho}(l_{\lambda}A^{\alpha}_{\beta\mu}-l_{\mu}A^{\alpha}_{\beta\lambda})\simeq t^{\alpha}_{\beta}l_{\mu}l_{\lambda}-t^{\alpha}_{\beta}l_{\mu}l_{\lambda}=0$$

ou

$$\boxed{l^{\rho}D_{\rho}[P^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}]\simeq 0.} \tag{II}$$

C'est-à-dire, *si en un point $x$ de $\Sigma$ la discontinuité du tenseur de courbure est nulle* ($[P^{\alpha}_{\beta,\lambda\mu}]=0$), *il en est de même tout le long de la géodésique isotrope issue de $x$ et située sur $\Sigma$.*

*Ce résultat met en évidence la « propriété de rayon » pour la propagation de la radiation, et démontre que le front d'onde de radiation totale en champ unitaire se propage avec la vitesse fondamentale.*

(1) A. Lichnerowicz, Cours au Collège de France, 1958-1959.

(2) F. A. E. Pirani, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1089.

(3) A. Lichnerowicz, *Théorie relativiste de la gravitation et de l'Électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

(4) G. Darmois, *Les équations de la gravitation einsteineinne*, *Mém. Sc. Math.*, Paris, 1927.

(5) S. I. Husain, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2965.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Le tenseur d'impulsion-énergie électromagnétique en présence de matière chargée, dans le cas des équations de liaison non linéaires de la théorie de Born-Infeld.* Note de M. **Nguyen Xuan Xinh**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'énergie-impulsion du champ électromagnétique en présence de matière chargée peut être représentée par divers tenseurs soit symétriques, soit asymétriques. Alors qu'en théorie de Maxwell, le problème de leur choix n'est pas encore complètement résolu, on montre qu'avec les équations de liaison de la théorie électromagnétique de Born-Infeld, ces tenseurs se réduisent à un seul tenseur symétrique.

1. Dans le cas où existent à la fois champs et inductions, le champ électromagnétique est en général décrit par deux tenseurs antisymétriques du deuxième rang $\varphi_{\alpha\beta}$ et $f^{\alpha\beta}$ et son impulsion-énergie par l'un des tenseurs suivants :

$$\mathrm{M}_{\alpha}{}^{\beta} = -\varphi_{\alpha\rho} f^{\beta\rho} + \frac{1}{4}\delta_{\alpha}^{\beta}(\varphi_{\rho\sigma} f^{\rho\sigma}), \tag{1}$$

$$\mathrm{M}'_{\alpha}{}^{\beta} = -f_{\underline{\alpha}\,\underline{\rho}}\varphi^{\underline{\beta}\,\underline{\rho}} + \frac{1}{4}\delta_{\alpha}^{\beta}(f_{\underline{\rho}\,\underline{\sigma}}\varphi^{\underline{\rho}\,\underline{\sigma}}), \tag{2}$$

$$m_{\alpha}{}^{\beta} = -\frac{1}{2}(\varphi_{\alpha\rho} f^{\beta\rho} + f_{\underline{\alpha}\,\underline{\rho}}\varphi^{\underline{\beta}\,\underline{\rho}}) + \frac{1}{4}\delta_{\alpha}^{\beta}(\varphi_{\rho\sigma} f^{\rho\sigma}); \tag{3}$$

(On convient de souligner, pour les champs et inductions électriques et magnétiques, les indices élevés ou abaissés à l'aide de la métrique $\gamma_{\mu\nu}$.)

Introduisons les quadrivecteurs

$$\begin{cases} e_{\beta} = \varphi_{\alpha\beta} u^{\alpha}, & b_{\beta} = \varphi^{*}_{\alpha\beta} u^{\alpha}, \\ d^{\beta} = f^{\alpha\beta} u_{\alpha}, & h^{\beta} = f^{\alpha\beta *} u_{\alpha}, \end{cases} \tag{4}$$

$u_{\alpha} = \gamma_{\alpha\beta} u^{\beta}$ désignant les composantes de la quadrivitesse d'univers normalisée par $u_{\alpha} u^{\alpha} = 1$. Les tenseurs duals $\varphi^{*}_{\alpha\beta}$ et $f^{\alpha\beta *}$ sont définis dans un système de coordonnées quelconques par

$$\varphi^{*}_{\alpha\beta} = \frac{\sqrt{-\gamma}}{2}\varepsilon_{\alpha\beta\rho\sigma}\gamma^{\rho\mu}\gamma^{\sigma\nu}\varphi_{\mu\nu}, \qquad f^{\alpha\beta *} = \frac{-1}{2\sqrt{-\gamma}}\varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma}\gamma_{\rho\mu}\gamma_{\sigma\nu} f^{\mu\nu}. \tag{5}$$

On peut alors exprimer $\mathrm{M}_{\alpha\beta}$, $\mathrm{M}'_{\alpha\beta}$ et $m_{\alpha\beta}$ en fonction de ces quadrivecteurs [1] :

$$\mathrm{M}_{\alpha\beta} = -\left(u_{\alpha} u_{\beta} - \frac{1}{2}\gamma_{\alpha\beta}\right)(e_{\rho} d^{\rho} + b_{\rho} h^{\rho}) - (e_{\alpha} d_{\beta} + h_{\alpha} b_{\beta}) - (u_{\alpha} v'^{(1)}_{\beta} + v'^{(2)}_{\alpha} u_{\beta}), \tag{6}$$

$$\mathrm{M}'_{\alpha\beta} = -\left(u_{\alpha} u_{\beta} - \frac{1}{2}\gamma_{\alpha\beta}\right)(e_{\rho} d^{\rho} + b_{\rho} h^{\rho}) - (d_{\alpha} e_{\beta} + b_{\alpha} h_{\beta}) - (u_{\alpha} v'^{(2)}_{\beta} + v'^{(1)}_{\alpha} u_{\beta}), \tag{7}$$

$$m_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\mathrm{M}_{\alpha\beta} + \mathrm{M}'_{\alpha\beta}), \tag{8}$$

avec

(9) $$\nu_\alpha^{(1)} = \sqrt{-\gamma}\,\varepsilon_{\alpha\beta\rho\sigma}\, e^\beta h^\rho u^\sigma, \qquad \nu_\alpha^{(2)} = \sqrt{-\gamma}\,\varepsilon_{\alpha\beta\rho\sigma}\, d^\beta b^\rho u^\sigma.$$

A partir des tenseurs $M_{\alpha\beta}$ et $M'_{\alpha\beta}$ on peut, d'autre part, construire quatre autres tenseurs asymétriques

(10) $$\tau_{\alpha\beta}^{\prime(a)} = -\left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2}\gamma_{\alpha\beta}\right)(e_\rho d^\rho + b_\rho h^\rho) - (e_\alpha d_\beta + h_\alpha b_\beta) - (u_\alpha \nu_\beta^{(a)} + \nu_\alpha^{(a)} u_\beta),$$

(11) $$\tau_{\alpha\beta}^{\prime\prime(a)} = -\left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2}\gamma_{\alpha\beta}\right)(e_\rho d^\rho + b_\rho h^\rho) - (d_\alpha e_\beta + b_\alpha h_\beta) - (u_\alpha \nu_\beta^{(a)} + \nu_\alpha^{(a)} u_\beta)$$

$$(a = 1, 2).$$

2. En théorie de Maxwell, les équations de liaison entre champs et inductions sont linéaires et s'écrivent

(12) $$d_\rho = \varepsilon e_\rho, \qquad b_\rho = \mu h_\rho.$$

On sait que dans ce cas, $M_{\alpha\beta}$ et $M'_{\alpha\beta}$ demeurent asymétriques tandis que $\tau_{\alpha\beta}^{\prime(a)}$ et $\tau_{\alpha\beta}^{\prime\prime(a)}$ deviennent symétriques ([1]).

3. Par contre, si l'on suppose que les équations de liaison sont celles de la théorie électromagnétique de Born-Infeld ([2]), on aura des équations non linéaires entre champs conjugués $\varphi_{\alpha\beta}$ et $f^{\alpha\beta}$ :

(13) $$f^{\alpha\beta} = \frac{\varphi^{\alpha\beta} - G\varphi^{\alpha\beta *}}{L},$$

avec

(14) $$F = \frac{1}{2}\varphi_{\alpha\beta}\varphi^{\alpha\beta}, \qquad G = \frac{1}{4}\varphi_{\alpha\beta}\varphi^{\alpha\beta *}, \qquad L = \sqrt{1 + F - G^2}.$$

On peut alors déduire de (13) la relation suivante :

(15) $$f^{\alpha\beta *} = \frac{\varphi^{\alpha\beta *} + G\varphi^{\alpha\beta}}{L}, \qquad (\varphi^{\alpha\beta **} = -\varphi^{\alpha\beta}).$$

A partir de (13) et de (15), on obtient en tenant compte de (4) :

(16) $$d^\beta = \frac{e^\beta - G b^\beta}{L}, \qquad h^\beta = \frac{b^\beta + G e^\beta}{L}.$$

On en déduit

(17) $$b^\beta = -G e^\beta + L h^\beta, \qquad d^\beta = \frac{1 + G^2}{L} e^\beta - G h^\beta.$$

En tenant compte de (17), on obtient alors

(18) $$e_\alpha d_\beta + h_\alpha b_\beta = \frac{1 + G^2}{L} e_\alpha e_\beta + L h_\alpha h_\beta - G(e_\alpha h_\beta + h_\alpha e_\beta) = d_\alpha e_\beta + b_\alpha h_\beta,$$

et en portant dans (9) le produit $d^\beta b^\rho$ tiré de (17), on constate que $\nu_\alpha^{(2)}$ se réduit simplement à l'expression suivante :

(19) $$\nu_\alpha^{(2)} = \sqrt{-\gamma}\,\varepsilon_{\alpha\beta\rho\sigma}\, e^\beta h^\rho u^\sigma = \nu_\alpha^{(1)} = \nu_\alpha.$$

En tenant compte de (18) et de (19) on voit donc immédiatement que

$$
(20)\quad \begin{aligned} M_{\alpha\beta} = M'_{\alpha\beta} = m_{\alpha\beta} = \tau^{(a)}_{\alpha\beta} = \tau'^{(a)}_{\alpha\beta} \\ = \frac{-1}{\sqrt{1 + e_\rho e^\rho + h_\rho h^\rho}} \Big\{ \Big( u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2}\gamma_{\alpha\beta} \Big)(e_\rho e^\rho + h_\rho h^\rho) \\ + (1 + h_\rho h^\rho) e_\alpha e_\beta + (1 + e_\rho e^\rho) h_\alpha h_\beta \\ - e_\rho h^\rho (e_\alpha h_\beta + h_\alpha e_\beta) \Big\} - (u_\alpha v_\beta + v_\alpha u_\beta). \end{aligned}
$$

Ainsi, en supposant $\varphi_{\alpha\beta}$ et $f^{\alpha\beta}$ liés par les équations non linéaires de la théorie de Born-Infeld, les divers tenseurs d'impulsion-énergie électromagnétique considérés se réduisent à un seul tenseur qui est symétrique.

(1) S. Mavridès, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 637.

(2) M. Born et L. Infeld, *Proc. Roy. Soc.*, A 144, 1934, p. 425.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Formalisme hamiltonien associé au rotateur de Nakano.* Note (*) de MM. **Francis Halbwachs**, **Pierre Hillion** et **Jean-Pierre Vigier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le formalisme canonique, étendu au cas d'un lagrangien de ligne dépendant de l'accélération est appliqué à l'étude du rotateur relativiste, et, moyennant un choix particulier de conditions initiales, conduit à des résultats qui recoupent ceux donnés dans des publications récentes des auteurs.

Dans une Note précédente [1] nous avons indiqué que si l'on considère le lagrangien de Nakano [2] $I\omega_{\mu\nu}\omega_{\mu\nu}$ (où le tenseur vitesse angulaire $\omega_{\mu\nu}$ s'exprime en fonction du tétrapode fondamental $b_\mu^\xi$ par $\omega_{\mu\nu} = \dot{b}_\mu^\xi b_\nu^\xi$), et qu'on ajoute une condition auxiliaire $\omega_{\mu\nu}\omega_{\mu\nu} = \text{Cte}$ par le moyen d'un terme de Lagrange $\lambda(\omega_{\mu\nu}\omega_{\mu\nu} - K^2)$ on peut trouver une solution pour laquelle $(I + \lambda)$ est constant, ce qui permet une intégration complète du mouvement.

Nous nous proposons ici de justifier en détail ce résultat [utilisé par ailleurs [3] en collaboration avec MM. Bohm et Takabayasi pour préparer la quantification de la théorie] et de développer le formalisme canonique dans le cas où l'on part d'un lagrangien de ligne contenant des termes en $\ddot{x}_\mu$. Ceci est en effet indispensable dès lors que le choix du quatrième vecteur $b_\mu^4$ du tétrapode, colinéaire a la quadrivitesse $\dot{x}_\mu$ de l'origine mobile, introduit dans le lagrangien de rotation propre, pris sous la forme $-1/4\, I\, \dot{b}_\mu^\xi \dot{b}_\mu^\xi$ un terme $1/4c^2\, I\, \ddot{x}_\mu \ddot{x}_\mu$.

Rappelons d'abord [en omettant pour simplifier le rôle des variables $b_\mu^r$ $(r = 1, 2, 3)$] l'extension du formalisme canonique au cas où l'on a des termes en $\ddot{x}_\mu$. Nous savons [4] que si l'on soumet le lagrangien $L(x_\mu, \dot{x}_\mu, \ddot{x}_\mu)$ à des variations de la ligne d'Univers entre deux points $M_1$ et $M_2$ telles que les variations de $x_\mu$ et de $\dot{x}_\mu$ s'annulent en $M_1$ et $M_2$, on a les équations de Lagrange :

$$\frac{\partial L}{\partial x_\mu} - \frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_\mu}\right) + \frac{d^2}{d\tau^2}\left(\frac{\partial L}{\partial \ddot{x}_\mu}\right) = 0. \tag{1}$$

On introduit alors [5] deux moments canoniques respectivement conjugués de $x_\mu$ et de $\dot{x}_\mu$ :

$$N_\mu = \frac{\partial L}{\partial \ddot{x}_\mu} \quad \text{et} \quad G_\mu = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_\mu} - \dot{N}_\mu$$

et les équations de Lagrange fournissent les systèmes

$$\dot{G}_\mu = \frac{\partial L}{\partial x_\mu}, \tag{2}$$

$$\dot{N}_\mu = \frac{\partial L}{\partial \ddot{x}_\mu} - G_\mu \tag{3}$$

permettant d'écrire un hamiltonien généralisé :

$$H = G_\mu \dot{x}_\mu + N_\mu \ddot{x}_\mu - L(x_\mu, \dot{x}_\mu, \ddot{x}_\mu)$$

qui est une constante du mouvement. Pour mettre cet hamiltonien sous forme canonique il faut résoudre l'équation (1) et considérer $\ddot{x}_\mu$ comme fonction de $x_\mu$; $\dot{x}_\mu$, $N_\mu$, soit

$$H = G_\mu \dot{x}_\mu + N_\mu \ddot{x}_\mu(x_\mu, \dot{x}_\mu, N_\mu) - L(x_\mu, \dot{x}_\mu, \ddot{x}_\mu(x_\mu, \dot{x}_\mu, N_\mu)).$$

Compte tenu des équations (2) et (3) on obtient alors sans peine le système d'équations canoniques

$$\frac{\partial H}{\partial x_\mu} = -\dot{G}_\mu, \qquad \frac{\partial H}{\partial G_\mu} = \dot{x}_\mu, \qquad \frac{\partial H}{\partial \dot{x}_\mu} = -\dot{N}_\mu \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial H}{\partial N_\mu} = \ddot{x}_\mu.$$

Appliquons cette méthode au lagrangien de Nakano, astreint à la condition $\omega_{\mu\nu}\omega_{\mu\nu} = K^2$, que nous écrirons sous la forme

$$L = -\frac{1}{4} I\left(\dot{b}_\mu^\zeta \dot{b}_\mu^\zeta - \frac{1}{c^2}\ddot{x}_\mu \ddot{x}_\mu\right) - \frac{1}{4}\rho\lambda^2\left(\dot{b}_\mu^\zeta \dot{b}_\mu^\zeta - \frac{1}{c^2}\ddot{x}_\mu \ddot{x}_\mu - K^2\right) + N\dot{\rho}^2 + \lambda_{\mu\nu}\left(b_\mu^\zeta b_\nu^\zeta - \frac{1}{c^2}\dot{x}_\mu \dot{x}_\nu - \delta_{\mu\nu}\right)$$

où I, $K^2$, N sont des constantes positives, $\lambda$, $\rho$ et $\lambda_{\mu\nu}$ étant des multiplicateurs de Lagrange. Les moments conjugués de $x_\mu$, $\dot{x}_\mu$, $b_\mu^\zeta$ et $\rho$ sont respectivement

$$G_\mu, \quad N_\mu = \frac{\partial L}{\partial \ddot{x}_\mu} = \frac{1}{2c^2}(I + \lambda^2\rho)\ddot{x}_\mu,$$

$$\beta_\mu^\zeta = \frac{\partial L}{\partial \dot{b}_\mu^\zeta} = -\frac{1}{2}(I + \lambda^2\rho)\dot{b}_\mu^\zeta \qquad \text{et} \qquad \pi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\rho}} = 2N\dot{\rho}.$$

L'hamiltonien

$$H = G_\mu \dot{x}_\mu + N_\mu \ddot{x}_\mu + \beta_\mu^\zeta \dot{b}_\mu^\zeta + \pi\dot{\rho} - L,$$

dans lequel on remplace $\ddot{x}$, $\dot{b}_\mu^\zeta$, $\dot{\rho}$ en fonction de $N_\mu$, $\beta_\mu^\zeta$ et $\pi$ prend la forme

$$H = G_\mu \dot{x}_\mu + c^2 N_\mu N_\mu (I + \lambda^2\rho)^{-1} - \beta_\mu^\zeta \beta_\mu^\zeta (I + \lambda^2\rho)^{-1} + \pi^2(4N)^{-1} - \frac{1}{4}\lambda^2\rho K^2 - \lambda_{\mu\nu}\left(b_\mu^\zeta b_\nu^\zeta - \frac{1}{c^2}\dot{x}_\mu \dot{x}_\nu - \delta_{\mu\nu}\right)$$

et fournit les équations canoniques

$$\frac{\partial H}{\partial G_\mu} \equiv \dot{x}_\mu, \qquad \frac{\partial H}{\partial N_\mu} \equiv \frac{2c^2}{I + \lambda^2\rho} N_\mu = \ddot{x}_\mu, \qquad \frac{\partial H}{\partial \beta_\mu^\zeta} \equiv -\frac{2}{I + \lambda^2\rho}\beta_\mu^\zeta = \dot{b}_\mu^\zeta, \qquad \frac{\partial H}{\partial \pi} \equiv \frac{\pi}{2N} = \dot{\rho},$$

$$\frac{\partial H}{\partial x_\mu} \equiv 0 = -\dot{G}_\mu, \qquad \frac{\partial H}{\partial \dot{x}_\mu} \equiv G_\mu + \frac{2}{c^2}\lambda_{\mu\lambda}\dot{x}_\lambda = -\dot{N}_\mu, \qquad \frac{\partial H}{\partial b_\mu^\zeta} \equiv -2\lambda_{\mu\lambda} b_\lambda^\zeta = -\dot{\beta}_\mu^\zeta,$$

$$\frac{\partial H}{\partial \rho} \equiv -\frac{\lambda}{(I + \lambda^2\rho)^2}(\beta_\mu^\zeta \beta_\mu^\zeta - c^2 N_\mu N_\mu) - \frac{1}{4}\lambda^2 K^2 = -\dot{\pi},$$

auxquelles il faut ajouter les deux équations

$$\frac{\partial H}{\partial \lambda} = -\frac{2\rho\lambda}{(1+\lambda^2\rho)^2}(\beta^\zeta_\mu\beta^\zeta_\mu - c^2 N_\mu N_\mu) - \frac{2\lambda\rho}{4}K^2 = 0$$

et

$$\frac{\partial H}{\partial \lambda_{\mu\nu}} = -\left(b^\zeta_\mu b^\zeta_\nu - \frac{1}{c^2}\dot{x}_\mu\dot{x}_\nu - \delta_{\mu\nu}\right) = 0.$$

La dernière fournit les relations d'orthogonalité du tétrapode; la précédente compte tenu de

$$\beta^\zeta_\mu\beta^\zeta_\mu - c^2 N_\mu N_\mu = \frac{1}{4}(1+\lambda^2\rho)^2\left(\dot{b}^\zeta_\mu\dot{b}^\zeta_\mu - \frac{1}{c^2}\ddot{x}_\mu\ddot{x}_\mu\right) = \frac{1}{4}(1+\lambda^2\rho)^2\,\omega_{\mu\nu}\omega_{\mu\nu}$$

exprime la constance de la vitesse angulaire $\omega_{\mu\nu}\omega_{\mu\nu} = K^2$ que nous avons postulée. Dans ces conditions, on a toujours $\pi = \text{Cte}$ et $\dot{\rho} = \pi/2N = \text{Cte}$. Considérons alors les conditions initiales particulières pour lesquelles $\pi$ est initialement nul. Il le restera constamment, ainsi que $\dot{\rho}$, si bien qu'on aura $\rho = \varepsilon$, $\varepsilon$ étant une constante du mouvement fixée par les conditions initiales. Considérons alors une suite de mouvements pour lesquels $H = \text{Cte}$ et $\varepsilon$ tend vers zéro par valeurs positives; on a bien à la limite $1 + \lambda^2\rho \to 1$ avec le système d'équations simultanées

$$\dot{G}_\mu = 0, \qquad \dot{M}_{\mu\nu} = G_\mu\dot{x}_\nu - G_\nu\dot{x}_\mu, \qquad M_{\mu\nu}\dot{x}_\nu = I\ddot{x}_\nu, \qquad M_{\mu\nu} = I\,\omega_{\mu\nu}, \qquad \omega_{\mu\nu}\omega_{\nu\mu} = K^2$$

ainsi que

$$mc^2 = -G_\mu\dot{x}_\nu = H + \frac{1}{2}IK^2 = \text{Cte},$$

ce qui démontre le théorème annoncé. On reconnaît en effet le système étudié et intégré par l'un d'entre nous (F. H.) dans une Note récente ([6]), système dont la compatibilité est ainsi démontrée, puisque ces équations sont la limite de combinaisons d'équations canoniques tirées de notre lagrangien.

(*) Séance du 11 janvier 1960.

([1]) L. DE BROGLIE, P. HILLION et J.-P. VIGIER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2255.

([2]) NAKANO, *Prog. Th. Phys.*, 15, 1956, p. 333.

([3]) D. BOHM, P. HILLION, T. TAKABAYASI et J.-P. VIGIER, *Relativistic Rotators and bilocal theory* (sous pressé aux *Prog. of Th. Physics*).

([4]) HALBWACHS et VIGIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 934.

([5]) F. BOPP, *Z. Naturforschung*, 3 A, 1948, p. 564; J. WEYSSENHOFF, *Acta Phys. Polonica*, 11, 1952, p. 55.

([6]) F. HALBWACHS, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2500.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une généralisation sur les grandeurs tensorielles des champs de spin* 1/2. Note de M. **Kuo-Hsien Tzou**, présentée par M. Louis de Broglie.

On déduit les grandeurs tensorielles des champs localisés aux coordonnées différentes liées les unes aux autres par les inversions C, P, T, M.

Dans la théorie des champs de spin 1/2, les grandeurs physiques, $\bar{\psi}\Omega\psi$ sont des tenseurs bilinéaires des variables $\psi$ et $\bar{\psi}$, qui sont des spineurs. Les $\Omega$ sont les matrices de Dirac, si l'on ne tient pas compte des dérivées de $\psi$ et $\bar{\psi}$. Dans une grandeur physique localisable, les deux facteurs $\psi$ et $\bar{\psi}$ sont localisés à un même point de coordonnées. Considérons un champ chargé ayant une masse propre $m$. Les variables $\psi$ et $\bar{\psi}$ dépendent non seulement de $\mathbf{r}$, $t$, mais aussi de $e$, $m$. Dans ce qui suit, nous généraliserons la localisabilité à toutes les « coordonnées » $e$, $\mathbf{r}$, $t$, $m$. Les grandeurs physiques locales sont alors du type $\bar{\psi}_1(e, \mathbf{r}, t, m)\,\Omega\psi_2(e, \mathbf{r}, t, m)$. Les indices 1 et 2 désignent deux champs considérés.

On peut définir des grandeurs tensorielles apparemment non locales, $\bar{\psi}_1(e_1, \mathbf{r}_1, t_1, m_1)\,\Omega\psi_2(e_2, \mathbf{r}_2, t_2, m_2)$, où les coordonnées de $\psi_1$ et de $\psi_2$ sont supposées différentes. Dans cette Note, nous nous bornerons à la non-localité par inversion, c'est-à-dire que les coordonnées de $\psi_1$ sont liées à celles de $\psi_2$ par des inversions. Ces inversions ensemble forment le groupe de symétrie [1], [2]

$$\{\mathrm{I, P, T, PT, C, CP, CT, CPT, M, PM, TM, PTM, CM, CPM, CTM, CPTM}\}.$$

Pour simplicité, nous définissons, par exemple,

$$\psi_{1\mathrm{PM}} \equiv \psi_1(e, -\mathbf{r}, t, -m), \qquad \bar{\psi}_{2\mathrm{CPT}} \equiv \bar{\psi}_2(-e, -\mathbf{r}, -t, m), \qquad \ldots.$$

Considérons la transformation orthogonale suivante de l'espace-temps,

$$x'_\mu = \lambda_{\mu\nu} x_\nu, \qquad \Delta \equiv \det\lambda = \pm 1, \qquad \lambda_{44} > 0. \tag{1}$$

Il s'agit par là du groupe de Lorentz $\mathcal{L}$ comportant aussi le retournement de l'espace $\mathcal{T}$. Un spineur $\psi$ subit alors la transformation

$$\left\{\begin{aligned} &\psi'(e, \mathbf{r}', t', m) = \eta\Lambda\psi(e, \mathbf{r}, t, m), \\ &\bar{\psi}'(e, \mathbf{r}', t', m) = \eta^*\bar{\psi}(e, \mathbf{r}, t, m)\Lambda^{-1}, \qquad \eta^*\eta = 1. \end{aligned}\right. \tag{2}$$

$\Lambda$ est une matrice déterminée par $\Lambda\gamma_\mu\Lambda^{-1} = \lambda_{\mu\nu}\gamma_\nu$. Il est alors facile de déterminer les transformations que doivent subir les spineurs $\psi_{\mathrm{PM}}$, $\psi_{\mathrm{CPT}}$, etc. sous les transformations de coordonnées (1). Définissons aussi

$$\psi'_{1\mathrm{PM}} \equiv \psi'_1(e, -\mathbf{r}', t', -m), \qquad \bar{\psi}'_{2\mathrm{CPT}} \equiv \bar{\psi}'_2(-e, -\mathbf{r}', -t', m), \qquad \ldots.$$

On démontre que [*cf.* § 7 de ([1])]

$$(3)\quad \left\{\begin{array}{ll} \psi'_{I} = \eta\Lambda\psi_{I}, & \psi'_{P} = \eta\gamma_4\Lambda\gamma_4\psi_{P}, \\ \psi'_{T} = \eta^*\gamma_4\Lambda\gamma_4\psi_{T}, & \psi'_{PT} = \eta^*\Lambda\psi_{PT}, \\ \psi'_{C} = \Delta\eta^*\Lambda\psi_{C}, & \psi_{CP} = \Delta\eta^*\gamma_4\Lambda\gamma_4\psi_{CP}, \\ \psi'_{CT} = \Delta\eta\gamma_4\Lambda\gamma_4\psi_{CT}, & \psi'_{CPT} = \Delta\eta\Lambda\psi_{CPT}, \\ \psi'_{M} = \Delta\eta\Lambda\psi_{M}, & \psi'_{PM} = \Delta\eta\gamma_4\Lambda\gamma_4\psi_{PM}, \\ \psi'_{TM} = \Delta\eta^*\gamma_4\Lambda\gamma_4\psi_{TM}, & \psi'_{PTM} = \Delta\eta^*\Lambda\psi_{PTM}, \\ \psi'_{CM} = \eta^*\Lambda\psi_{CM}, & \psi'_{CPM} = \eta^*\gamma_4\Lambda\gamma_4\psi_{CPM}, \\ \psi'_{CTM} = \eta\gamma_4\Lambda\gamma_4\psi_{CTM}, & \psi'_{CPTM} = \eta\Lambda\psi_{CPTM}. \end{array}\right.$$

Les transformations correspondantes des spineurs adjoints sont faciles à écrire.

D'après les transformations (3), nous pouvons tout de suite écrire les grandeurs bilinéaires qui sont tenseurs par rapport à $\mathcal{L}$ et $\mathfrak{T}$. Désignons

$$A, B \equiv I, PT, C, CPT, M, PTM, CM, CPTM;$$
$$a, b \equiv P, T, CP, CT, PM, TM, CPM, CTM.$$

Il y a quatre types possibles de ces grandeurs :

$$(4)\qquad \bar\psi_{1A}\Omega\psi_{2B},$$

$$(5)\qquad \bar\psi_{1a}\gamma_4\Omega\gamma_4\psi_{2b},$$

$$(6)\qquad \bar\psi_{1A}\Omega\gamma_4\psi_{2a},$$

$$(7)\qquad \bar\psi_{1a}\gamma_4\Omega\psi_{2A}.$$

En fait, ces grandeurs sont des tenseurs seulement quand on néglige les facteurs de phase $\eta_1^*\eta_2$, $\eta_1\eta_2^*$, $\eta_1\eta_2$, $\eta_1^*\eta_2^*$. Elles sont sûrement des tenseurs, si les particules de spin 1/2 sont toutes d'une même espèce ([3]), car alors on peut choisir $\eta_1 = \eta_2 = 1$.

Les tenseurs (4), (5), (6), (7) ne sont des grandeurs non locales qu'apparemment. Nous avons, en fait, démontré que les spineurs $\psi_A$, $\psi_a$ sont tous liés à $\psi\,(\equiv \psi_I)$ par des transformations unitaires ou antiunitaires ([1]), ([2]). Les tenseurs (4), (5), (6), (7) sont donc des grandeurs locales en réalité. Par exemple, les spineurs engendrés de $\psi$ par les opérations M, CPT, C, PT sont respectivement ([1]), ([2]) :

$$(M)\,\psi = \Gamma_M\psi_M, \qquad (CPT)\,\psi = \Gamma_{CPT}\psi_{CPT},$$
$$(C)\,\psi = \Gamma_C\bar\psi_C^T, \qquad (PT)\,\psi = \Gamma_{PT}\bar\psi_{PT}^T.$$

L'indice supérieur $^T$ désigne la transposition des matrices. Pour les matrices $\Gamma$, *voir* ([1]) et ([2]). Un tenseur du type (4) est alors

$$(8)\qquad \bar\psi_{1M}\Omega\psi_{2CPT} = -\,(M)\,\bar\psi_1\Gamma_M\Omega\Gamma_{CPT}^{-1}(CPT)\,\psi_2,$$

qui est en fait du type $\bar\psi_1\gamma_5\Omega\gamma_5\psi_2$. D'autres exemples de (4) sont

$$(9)\qquad \bar\psi_{1M}\Omega\psi_{2C} = (M)\,\bar\psi_1\Gamma_M\Omega\Gamma_C^T(C)\,\bar\psi_2^T,$$

$$(10)\qquad \bar\psi_{1C}\Omega\psi_{2M} = (C)\,\psi_1^T\Gamma_C^{T-1}\Omega\Gamma_M^{-1}(M)\,\psi_2,$$

$$(11)\qquad \bar\psi_{1C}\Omega\psi_{2PT} = (C)\,\psi_1^T\Gamma_C^{T-1}\Omega\Gamma_{PT}^T(PT)\,\bar\psi_2^T.$$

Les grandeurs (8) et (11) sont des tenseurs du type usuel, tandis que les tenseurs (9) et (10) sont bilinéaires, soit complètement en $\psi$, soit complètement en $\bar{\psi}$. Tous ces tenseurs sont des grandeurs locales.

Les tenseurs (5), (6), (7) sont aussi des grandeurs du type (8), (9), (10), ou (11).

(1) K. H. Tzou, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 597.
(2) K. H. Tzou, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 933.
(3) C. N. Yang et J. Tiomno, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 495.

(*Institut Henri-Poincaré, Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Extension de la méthode des processus quasi réels.* Note (*) de M. **Paul Kessler**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous étendons la méthode des processus quasi réels au cas d'un vertex correspondant à la production d'une paire d'électrons extrême-relativistes par un photon.

Dans une Note précédente [1], nous avons mis au point la méthode des processus quasi réels pour les diagrammes de Feynman qui comportent un vertex correspondant à la diffusion d'un fermion extrême-relativiste avec émission d'un photon. Nous allons étendre la méthode au cas d'un vertex correspondant à la création d'une paire d'électrons extrême-relativistes ($E, E_+ \gg m$) (*fig.* 1).

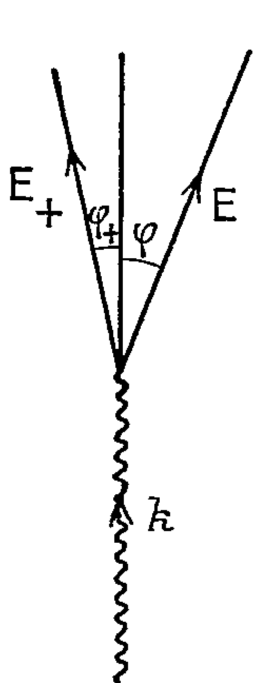



Fig. 1.

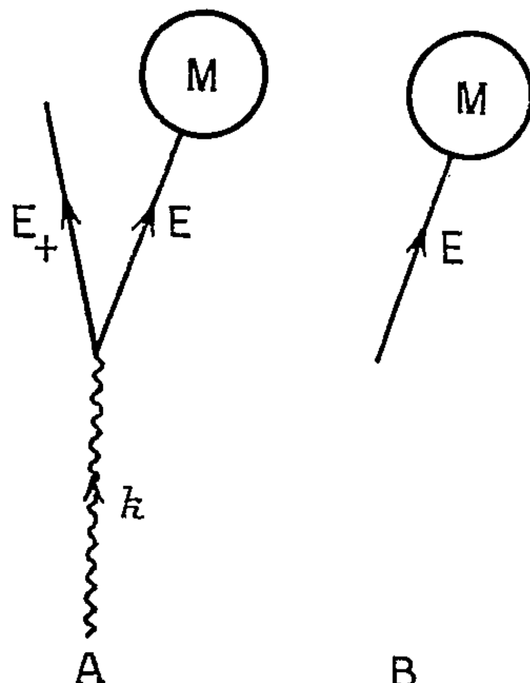



Fig. 2.

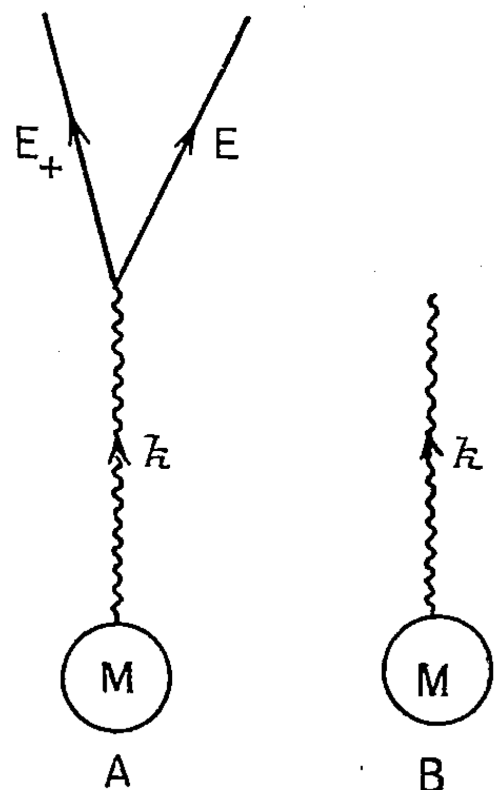



Fig. 3.

Nous démontrons que la probabilité du processus quasi réel représenté par ce vertex est donnée dans les trois cas (électron virtuel, positon virtuel, photon virtuel) par

$$P(E)\,dE = \frac{\alpha}{\pi}\int\left(\ln\frac{E}{m}\varphi_{\max} - \frac{1}{2}\right)\frac{[E^2 + (k-E)^2]\,dE}{k^3}.$$

1. *Électron virtuel.* — On compare les diagrammes A et B de la figure 2. Les règles de Feynman donnent

$$\sigma_A = \frac{\alpha}{4\pi^2}\int\frac{d^3p_+}{k(\mathbf{p}^2 - m^2)^2}\,|\,M(\mathbf{p}.\boldsymbol{\gamma} + m)(\boldsymbol{\varepsilon}.\boldsymbol{\gamma})\,w_+\,|^2, \qquad \sigma_B = |\,M w\,|^2,$$

On obtient

$$\frac{d^3p_+}{k(\mathbf{p}^2 - m^2)} \simeq 2\pi\,\frac{E_+^2\,dE}{E^2 k^3}\,\frac{\varphi\,d\varphi}{\left(\varphi^2 + \dfrac{m^2}{E^2}\right)^2};$$

$$(\mathbf{p}.\boldsymbol{\gamma} + m)(\boldsymbol{\varepsilon}.\boldsymbol{\gamma})\,w_{+,s} \simeq \begin{cases} \dfrac{E}{E_+}(E_+ - E)\,\varphi\,w_s & \text{pour } \vec{\varepsilon} \parallel \text{au plan}, \\ -i\dfrac{E}{E_+}(E + E_+)\,\varphi\,w_s & \text{pour } \vec{\varepsilon} \perp \text{au plan}. \end{cases}$$

D'où

$$\sigma_A = \frac{\alpha}{\pi}\int \frac{(E^2+E_+^2)\,dE}{k^3}\int \frac{\varphi^3\,d\varphi}{\left(\varphi^2+\frac{m^2}{E^2}\right)^2}|M w|^2$$

$$= \frac{\alpha}{\pi}\int\left(\ln\frac{E}{m}\varphi_{\max}-\frac{1}{2}\right)\frac{[E^2+(k-E)^2]\,dE}{k^3}\sigma_B.$$

2. *Positon virtuel.* — En raison de la symétrie de charge entre l'électron et le positon, on conclut immédiatement que la probabilité est donnée par P $(E_+)\,dE_+$. D'autre part, on vérifie que P $(E_+)$ = P (E). On retombe donc sur la même formule.

3. *Photon virtuel* (*fig.* 3) :

$$\sigma_A = \frac{\alpha}{2^4\pi^5}\iint \frac{d^3p\,d^3p_+}{\mathbf{k}^4}|\overline{w}\boldsymbol{\gamma} w_+\mathbf{M}|^2, \qquad \sigma_B = \frac{k}{2^4\pi^3}\int\frac{d^3k}{k}|\boldsymbol{\varepsilon}.\mathbf{M}|^2.$$

On obtient

$$\frac{d^3p}{\mathbf{k}^4} \simeq 2\pi\frac{E_+^2\,dE}{k^4}\,\frac{\varphi\,d\varphi}{\left(\varphi^2+\frac{m^2}{E^2}\right)^2}.$$

Le calcul approché du quadrivecteur $\mathbf{j} = \overline{w}\boldsymbol{\gamma} w_+$ donne, suivant les deux cas à distinguer :

*a.* Spins de l'électron et du positon opposés :

$$j_x = 1, \quad j_y = 0, \quad j_z = \frac{E_+-E}{2E_+}\varphi, \quad j_0 = 1;$$

*b.* Spins dans la même direction :

$$j_x = \frac{E_+-E}{2E_+}\varphi, \quad j_y = -i\frac{E+E_+}{2E_+}\varphi, \quad j_z = 0, \quad j_0 = \frac{E_+-E}{2E_+}\varphi$$

(l'axe des $x$ étant choisi suivant $\vec{k}$, et l'axe des $y$ perpendiculaire au plan de la paire).

Par la transformation de jauge : $\mathbf{j} \to \mathbf{j} - (j_0/k)\,\mathbf{k}$, on obtient

*a.* Spins opposés :

$$\mathbf{j} = \left(0, 0, \frac{E_+-E}{2E_+}\varphi, 0\right).$$

*b.* Spins alignés :

$$\mathbf{j} = \left(0, -i\frac{E+E_+}{2E_+}\varphi, 0, 0\right).$$

D'où, en sommant les deux cas :

$$|\mathbf{j}.\mathbf{M}|^2 = \frac{E^2+E_+^2}{2E_+^2}\varphi^2|\boldsymbol{\varepsilon}.\mathbf{M}|^2$$

et finalement, compte tenu du fait que pour $\vec{p}$ fixe, $d^3p_+ = d^3k$; et que d'autre part $k$ peut être traité comme une constante :

$$\sigma_A = \frac{\alpha}{(2\pi)^4}\int\frac{(E^2+E_+^2)\,dE}{k^3}\int\frac{\varphi^3\,d\varphi}{\left(\varphi^2+\frac{m^2}{E^2}\right)^2}\int\frac{d^3k}{k}|\varepsilon.\mathbf{M}|^2$$

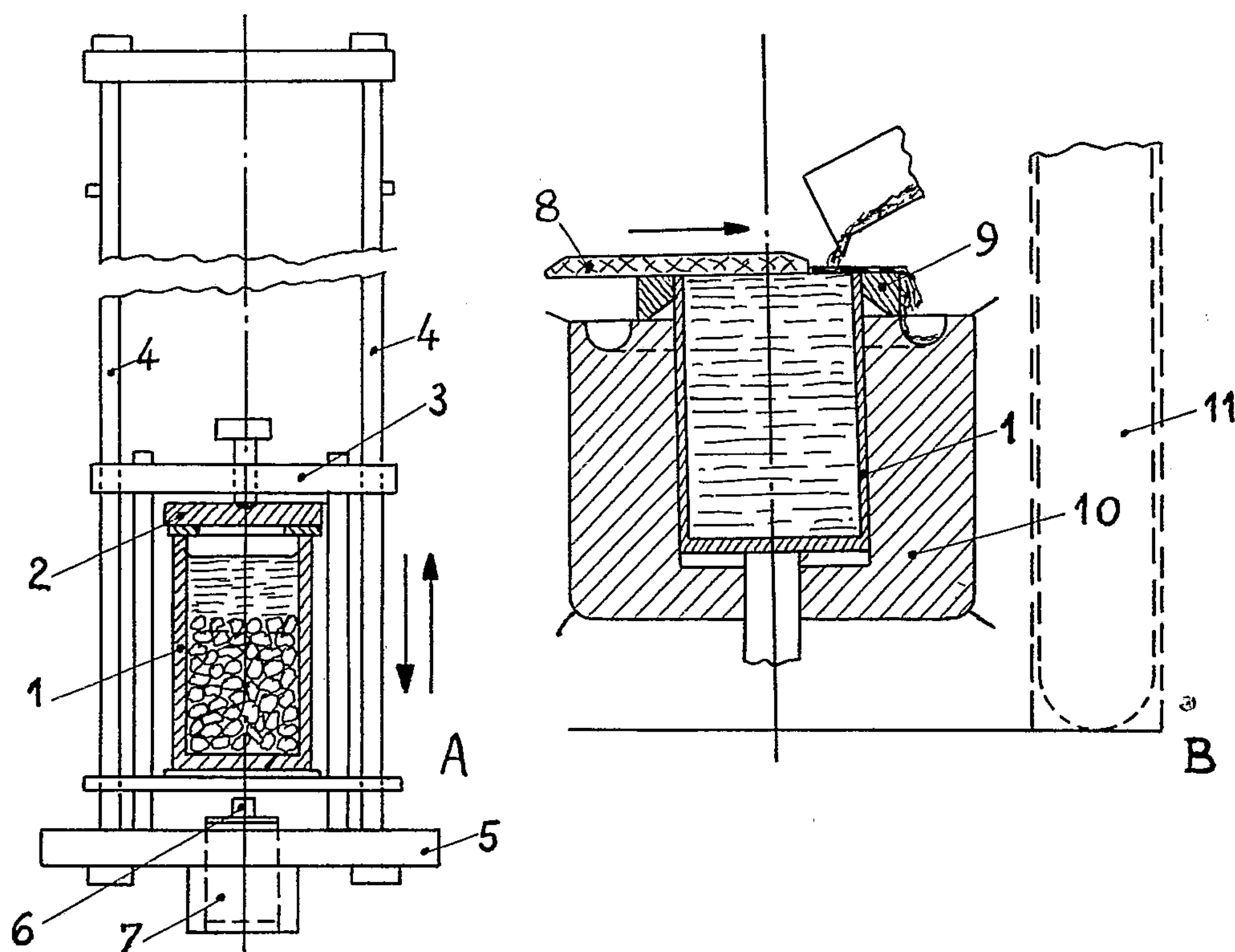
$$= \frac{\alpha}{\pi}\int\left(\ln\frac{E}{m}\varphi_{max}-\frac{1}{2}\right)\frac{[E^2+(k-E)^2]\,dE}{k^3}\sigma_B.$$

(*) Séance du 11 janvier 1960.

(1) P. KESSLER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2162.

MÉTROLOGIE. — *Sur la mesure de la densité des solides granulaires et des liquides.* Note de MM. **Marcel Chopin** et **Gérard Chopin**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les méthodes classiques de détermination de la densité s'appliquent difficilement aux corps granulaires. Ces difficultés proviennent de la surface considérable qu'ils présentent au contact des liquides de mesure, et notamment des bulles gazeuses qui adhèrent aux aspérités et irrégularités de cette surface. S'il est possible, par de simples secousses manuelles d'un picno-




mètre, de briser ou de détacher les plus grosses de ces bulles, il n'en est pas de même d'innombrables bulles minuscules, beaucoup plus résistantes aux actions mécaniques. D'autre part, cette agitation ramène généralement à la surface du liquide une mousse et des impuretés qui ne permettent pas une lecture exacte du niveau liquide, et il y a aussi lieu de tenir compte, dans certains cas, d'une perméabilité partielle des granules, au liquide déplacé.

Afin de réduire au minimum ces causes d'erreur dans la détermination de la densité des roches, ou de substances végétales, nous utilisons, au lieu du flacon classique, le vase métallique 1 représenté sur la figure A. Ce vase, à parois épaisses, et très robustes, contenant un poids donné de granules

et le liquide choisi, est fermé par un tampon 2 pourvu d'un joint de caoutchouc. Il est placé dans un châssis 3 guidé par deux tiges verticales 4, et qu'on fait tomber de 60 cm, soit avec arrêt brusque sur la base 5, soit par la manœuvre d'un volet sur une tige 6 liée au ressort 7 en provoquant des rebondissements. Dans l'arrêt brusque du châssis une partie de l'énergie dissipée est transmise par le liquide incompressible aux bulles gazeuses et en provoque le bris ou le détachement. L'inversion du mouvement, dû au rebondissement, permet aux bulles de cheminer entre les granules qui ont été disjointes par ce changement de direction, et de rejoindre la surface libre du liquide. On enlève le tampon, et l'on achève le remplissage du vase à l'aide d'un dispositif analogue à celui représenté par la figure B. L'occlusion du vase est obtenue par le glissement du disque transparent 8 sur les bords du vase, tandis que la mousse et les impuretés sont évacuées par un courant du liquide, comme l'indique la figure, ce qui permet avec une grande aisance et sans tâtonnement la délimitation du volume.

Il est possible de reconnaître s'il existe une perméabilité des granules aux liquides, pour une matière donnée, en faisant varier le nombre de chocs. Dans le cas de grains de silice on parvient rapidement à un poids constant; avec des grains de froment par exemple, huit chocs successifs avec rebondissements sont nécessaires pour parvenir à une valeur presque asymptotique servant de base à la détermination, mais qui est suivi d'une très lente évolution due à la pénétration du liquide.

Le mode d'occlusion d'une capacité utilisé dans ces mesures fut employé par le Service des Poids et Mesures. Il se prête, sous la forme indiquée ci-après, à la mesure précise de la densité des liquides même dans le cas si fréquent, dans les applications industrielles et agricoles, où les liquides sont souillés par de la mousse ou des débris. Dans l'appareil que représente la figure B, le vase cylindrique en acier inoxydable 1 a une capacité de 50 $cm^3$ obtenue en usinant progressivement le plan terminal de l'anneau 9 serti sur ce cylindre. En glissant sur ce plan, un disque épais de glace transparente 8, tandis qu'un excès de liquide entraîne les impuretés, on limite automatiquement un volume rigoureusement défini, lorsque le disque recouvre l'anneau. Tout se passe comme si ce volume était limité par la membrane capillaire située dans le plan terminal du vase. A l'aide de clinquants obtenus par voie électrolytique, de l'ordre de 1/100e de millimètre, nous avons pu nous rendre compte de l'épaisseur très faible du film liquide qui sépare le disque de l'anneau. La figure montre les dispositions prises : légère inclinaison de l'axe du vase, forme de larmier donnée à la section de l'anneau, conduit collecteur, afin d'éviter le ruissellement latéral lors du remplissage, et réduire au minimum la surface à éponger avant la pesée.

Il est indispensable d'effectuer les mesures à une température définie, afin que le rapport des masses liquide/eau soit obtenu sans corrections, dans des conditions identiques, notamment en ce qui concerne la dilatation des parois du vase. Ce dernier est glissé dans un corps d'aluminium coulé 10 qui est représenté en coupe partielle sur la figure, pourvu d'un chauffage électrique et de notre régulateur de température à triangle articulé actionné par la dilatation du bloc d'aluminium. Des conduits sont aménagés dans ce dernier et une circulation d'eau, qui conjugue son

action avec celle du chauffage électrique, permet d'effectuer des mesures à une température inférieure à la température ambiante. L'appareil est prévu pour des déterminations en série, et le bloc isotherme 10 reçoit six tubes à essai, tels que 11, dans lesquels les échantillons sont préalablement portés à la température choisie.

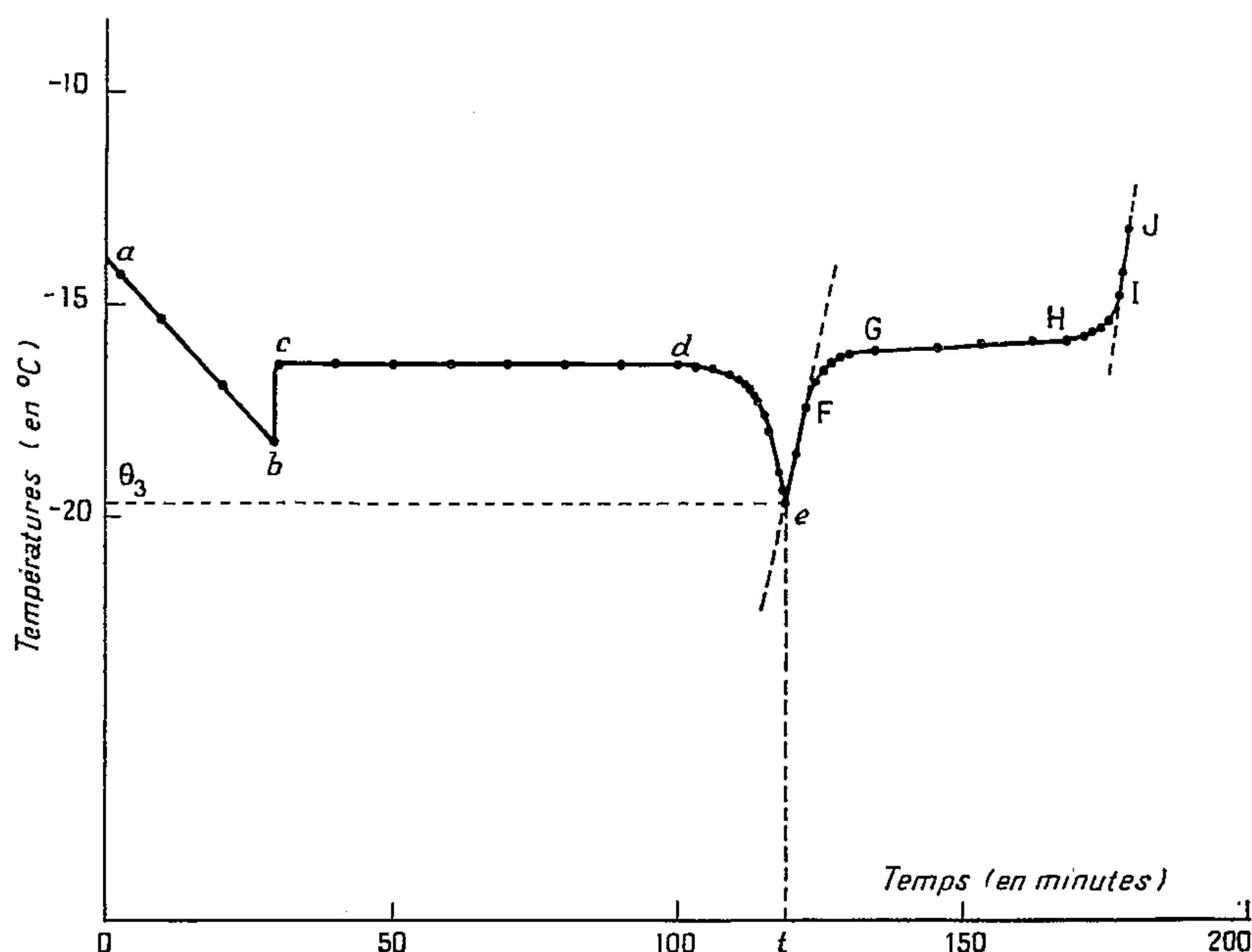
Des pesées successives effectuées avec de l'eau distillée, dans les conditions définies ci-dessus, conduisent à des écarts de l'ordre de 1/50 000$^{e}$. Elles rejoignent le degré de précision obtenu dans de bonnes conditions avec le picnomètre, mais avec le triple avantage de mesures effectuées sans corrections à température constante, d'une limitation automatique des volumes, et l'expulsion des impuretés.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la chaleur latente de fusion d'une phase de gallium instable à la pression atmosphérique.* Note (*) de M. **André Defrain**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons déjà signalé (1) que la présence de 0,1 % d'impuretés dans le gallium stabilise quelque temps une phase solide du métal instable à la pression atmosphérique et dont la température de fusion est — 16,3 ± 0,2° C. Après les mesures de changement de volume (1) l'étude des propriétés thermodynamiques est complétée par la détermination de la chaleur latente de fusion.

Le métal, de pureté 99,9 %, d'origine Péchiney, est décapé dans une solution bouillante d'acide chlorhydrique afin de détruire tous les germes de la phase solide stable. La portion de courbe *abcde* représente l'évolution de la température lors du refroidissement du métal en surfusion (*fig.* 1). A l'instant *t* correspondant à la température $\theta_3$ nous fournissons au métal une certaine quantité de chaleur. La température s'élève et varie suivant la courbe d'échauffement *e*J :

*a.* la branche *e*F est rectiligne, elle correspond à l'échauffement de la phase solide instable : la chaleur spécifique du métal est pratiquement constante;




*b.* de F à I s'effectue la fusion du métal;

*c.* de I à J nous obtenons un segment de droite qui indique la variation de température de la masse liquide dont la chaleur spécifique est constante dans l'intervalle considéré.

Nous décrirons sommairement l'appareillage utilisé. Le gallium est

contenu dans une nacelle suspendue dans un récipient en verre. Une résistance du type 0,5 W est immergée dans le métal liquide. Un couple thermoélectrique indique la température $T_1$ du métal, un deuxième couple permet de connaître la différence de température $\Delta T = T_1 - T_2$ entre la surface du métal et l'enceinte extérieure. Lorsque le métal s'est solidifié et a atteint l'état figuré par le point *e* à la température $\theta_3$, nous soumettons la résistance à une tension constante fournie par une batterie d'accumulateurs. Simultanément en jouant sur la température $T_2$ du bain réfrigérant extérieur dans lequel l'enceinte est plongée, on annule à chaque instant l'écart $\Delta T$ afin d'éliminer les échanges thermiques du métal avec le milieu ambiant. La température $T_1$ et l'écart $\Delta T$ sont connus à 0,05° C près.

Nous avons étalonné (²) cet appareil en déterminant la chaleur latente de fusion du mercure dans des conditions semblables à celles où nous ferons les expériences sur le gallium. La masse de mercure utilisée est de 52,4 g, elle correspond à un volume voisin de 3,85 cm³. La chaleur latente de fusion du mercure ainsi obtenue est $L = 2{,}85 \pm 0{,}02$ cal/g. D'autres expérimentateurs ont trouvé des valeurs qui varient de 2,79 à 2,855 cal/g (³), (⁴).

La masse de gallium que nous avons employée est de l'ordre de 23,3 g, le volume correspondant est de 3,9 cm³. La chaleur latente de fusion de la phase instable déterminée par ce moyen est de $9{,}09 \pm 0{,}03$ cal/g. Elle correspond sensiblement à une valeur moitié de la chaleur de fusion du gallium stable qui est de 19,14 cal/g (⁵), (⁶).

Si nous considérons le diagramme température-pression établi par P. W. Bridgman (⁷) il semble que cette forme de gallium corresponde à une phase solide Ga II à haute pression. Les coordonnées du point triple : Ga II, liquide, Ga I sont 12 050 kg/cm² et 2,4° C; à ce point triple la pente $dT/dP$ de la courbe d'équilibre Ga II-liquide est $+ 0{,}00151$ et la variation de volume $\Delta V = 0{,}0024$ cm³. En utilisant ces paramètres la formule de Clapeyron donne pour la chaleur de fusion de Ga II, $L = 10{,}3$ cal/g. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle que nous avons trouvée.

(¹) A. Defrain et I. Epelboin, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 50.

(²) Il s'agit en fait d'un contrôle de la technique de mesure, auquel s'ajoute un étalonnage de la masse calorifique de la nacelle et de ses accessoires, voisine de 1,16 cal/°.

(³) Egerton, *Phil. Mag.*, [3], 33, 1917, p. 33.

(⁴) Koref, *Ann. Phys.*, [4], 36, 1911, p. 49.

(⁵) G. B. Adams, H. L. Johnston et E. C. Kerr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4784.

(⁶) J. J. Hutter, *Nouveau Traité de Chimie minérale* (Pascal).

(⁷) P. W. Bridgman, *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 893.

MAGNÉTISME. — *Mécanique statistique d'un réseau magnétique désordonné.* Note (*) de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

Considérons, dans un solide, un réseau désordonné de N spins $\vec{S}_1$, $\vec{S}_2$, ..., $\vec{S}_N$, occupant des sites $P_1$, $P_2$, ..., $P_N$, magnétiquement couplés entre eux, l'énergie d'interaction entre $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_k$ étant de la forme $-J(r_{ik})\vec{S}_i\vec{S}_k$ ($r_{ik} = P_i P_k$). L'hamiltonien de ce réseau désordonné dans un champ magnétique H sera

$$(1)\qquad \mathcal{H} = -\mu H \sum_{i=1}^{N} S_{iz} - \sum_{i<k} J(r_{ik})\vec{S}_i\vec{S}_k,$$

$S_{iz}$, composante de $\vec{S}_i$ sur Oz. Nous calculons ici la susceptibilité magnétique du réseau désordonné (1). La théorie exposée ici généralise celle développée dans une Note précédente ([1]) où l'on utilisait l'approximation d'Ising ([3]).

1. Nous supposons qu'il n'y a aucune corrélation entre les sites ..., $P_i$, ..., $P_k$, ... et les énergies d'interaction ..., $J(r_{ik})\vec{S}_i\vec{S}_k$, .... Les sites ne constituent des positions d'équilibre thermodynamique qu'à très haute température. Les propriétés thermodynamiques du réseau désordonné se déduisent alors de l'énergie libre F :

$$(2)\qquad F = -kT\langle \log Q\rangle = -kT\left\langle \log\left[\mathrm{Trace}\, e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}}\right]\right\rangle,$$

où les moyennes portent sur les variables aléatoires $J(r_{ik})$. Pour calculer (2), nous généraliserons l'approximation introduite par Bragg et Williams dans la théorie des problèmes ordre-désordre. Posons

$$(3)\qquad \sum_{i=1}^{N} S_{iz} = NR,$$

R est un paramètre qui détermine l'ordre de spin à grande distance, il varie entre o et S. A l'approximation de Bragg-Williams,

$$(4)\qquad Q = \sum_{R} g(R)\exp\left(\frac{\mu HNR}{kT}\right)\exp\left(\sum_{i<k} J(r_{ik})\frac{R^2}{kT}\right),$$

$g(R)$ est le nombre de configurations de spin satisfaisant à (3). Nous ne retiendrons, dans la somme (4), que le terme dont la valeur est maximale, soit le terme en $R_m$ et nous aurons

$$(5)\qquad \langle \log Q\rangle = \log g(R_m) + \frac{\mu HNR_m}{kT} + \frac{N^2}{2}\langle J(r)\rangle\frac{R_m^2}{kT},$$

avec

$$\langle J(r) \rangle = \frac{n}{N} \int_0^\infty J(r) 4\pi r^2 \, dr, \tag{6}$$

$n$ étant le nombre de spins par centimètre cube.

2. Nous déterminons $g$ (R) à l'aide de la méthode des fonctions génératrices de Laplace. Les opérateurs $S_{iz}$ ont pour valeurs propres les nombres S, S — 1, ..., — S où S est entier ou demi-entier. Posons

$$f(z) = \sum_{n=0}^{2S} z^n = \frac{1 - z^{2S+1}}{1 - z}, \tag{7}$$

où $z$ est une variable complexe. $g$ (R) est alors le coefficient de $z^{N(R+S)}$ dans le développement de $[f(z)]^N$ en puissances de $z$. D'après le théorème de Cauchy :

$$g(R) = \frac{1}{2i\pi} \oint \frac{(\Sigma z^n)^N}{z^{N(R+S)+1}} \, dz, \tag{8}$$

l'intégrale étant prise dans le plan complexe sur un contour entourant l'origine $z = 0$. L'évaluation de l'intégrale, à l'aide de la méthode de col, donne

$$\log g(R) = N \log \frac{f(z_0)}{z_0^{R+S}}, \tag{9}$$

$z_0$ étant la racine réelle positive de l'équation

$$z f'(z) - (R + S) f(z) = 0, \tag{10}$$

$z_0$ est donc une fonction $z_0$ (R) de R. Finalement, $R_m$ vérifie

$$\frac{\partial \langle \log Q \rangle}{\partial R} = - N \log z_0(R_m) + \frac{\mu H N}{kT} + N^2 \langle J(r) \rangle \frac{R_m}{kT} = 0. \tag{11}$$

3. Pour $H = 0$ et pour des températures T plus élevées que la température de Curie $T_c$, (11) n'a comme solution que $R_m = 0$. Pour $T > T_c$, il n'y a donc pas d'ordre à grande distance. D'après (11), $H = 0$ et $R_m = 0$ entraînent que $z_0(0) = 1$. Pour $R \ll 1$, on peut résoudre l'équation (10) et l'on trouve

$$z_0(R) = 1 + \frac{3}{S(S+1)} R \tag{12}$$

au premier ordre en R inclus. La susceptibilité magnétique $\chi$ (T) pour $T > T_c$ et $\mu H \ll kT$ est donnée par

$$\chi(T) = \lim_{H \to 0} \frac{N \mu R_m}{H} = \frac{N \mu^2}{kT} \frac{S(S+1)}{3} \frac{1}{1 - \frac{S(S+1)}{3} \frac{n}{kT} \int_0^\infty 4\pi J(r) r^2 \, dr}. \tag{13}$$

En faisant dans (13) $S = 1/2$, on retrouve pour $\chi$ (T) la valeur calculée dans la Note précédente [1] à l'aide du modèle d'Ising. La température

de Curie $T_c$ qu'on déduit de (13)

$$T_c = \frac{S(S+1)}{3}\frac{n}{k}\int_0^\infty 4\pi J(r) r^2 dr \qquad (14)$$

est proportionnelle au nombre $n$ de spins par centimètre cube.

Les formules (13) et (14) s'appliquent directement aux expériences de Matthias, Suhl et Corenzwit ([2]) sur les solutions solides de gadolinium dans un supraconducteur. Dans (13) et (14), on fera $S = 7/2$ et $\mu = 2\beta$, où $\beta$ est le magnéton de Bohr. L'accord de (14) avec l'expérience est satisfaisant.

(*) Séance du 11 janvier 1960.

(1) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 308.

(2) MATTHIAS, SUHL et CORENZWIT, *Phys. Rev. Lett.*, 1, 1958, p. 92.

(3) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2313.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur un circuit particulier de déclenchement.* Note (*) de MM. **Christian Mira** et **Yves Sevely**, transmise par M. Charles Camichel.

Le circuit dérivé directement d'un montage utilisé pour le tracé de la caractéristique statique d'une bascule bistable à transistors, dans le cas d'une résistance d'émetteur commune, possède des caractéristiques semblables à celles d'une bascule de Schmitt. Les cas de circuits correspondants à une « bascule saturée » et à une « bascule non saturée » sont envisagés.

Le tracé de la caractéristique de fonctionnement statique d'une bascule bistable à transistors à jonction, avec une résistance d'émetteur commune, a servi de base au calcul approché d'une telle bascule, calcul qui a fait l'objet d'une Note de l'un d'entre nous ([1]). La caractéristique statique $I_{c_1} = f(V_{ce_1})$ est représentée sur la figure 2; elle a été obtenue en utilisant le montage de la figure 1 où $V_{c_1}$ ($V_{c_1} < 0$) était une source de tension variable.

Plusieurs régions correspondant à des états bien définis des transistors $T_1$ et $T_2$ étaient mises en évidence :

Région OA : $T_1$ saturé, $T_2$ bloqué;

Région AB : $T_1$ actif, $T_2$ bloqué;

Région B′P′ : $T_1$ bloqué, $T_2$ actif;

Régions BB′ et CC′ : $T_1$ et $T_2$ actifs zones d'équilibre instable.

Cette caractéristique montrait, d'autre part, l'existence d'une hystérésis dans le fonctionnement du circuit : la tension $V_{ce_1}$ correspondant au blocage du transistor $T_1$ étant supérieure à la tension $V_{ce_1}$ nécessaire pour amener à la coupure le transistor $T_2$. Cette hystérésis est analogue à celle qu'on rencontre dans le fonctionnement d'une bascule de Schmitt, le tracé des courbes de transfert $V_{c_2} = f(V_{c_1})$ et des courbes donnant la tension $V_e$ aux bornes de la résistance commune d'émetteur $R_e$ en fonction de la tension $V_{c_1}$, justifie cette comparaison.

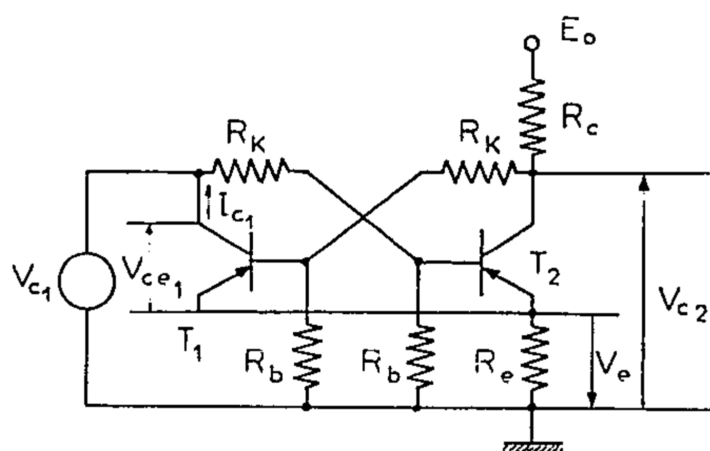
Ces différentes courbes ont été tracées pour deux montages différents.

Le premier montage correspond à un circuit dérivant d'une bascule bistable non saturée avec comme valeurs de la source de polarisation et des résistances de couplage, pour deux transistors 2 N 137 :

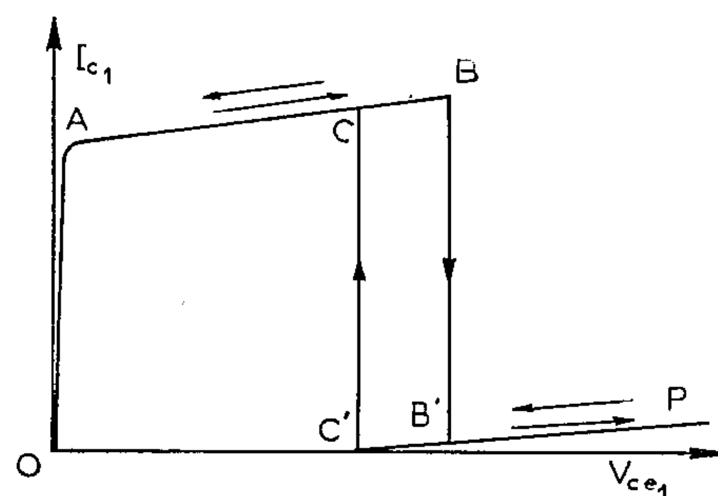
$$E_0 = -10\ \text{V},\quad R_c = 680\ \Omega,$$
$$R_e = 100\ \Omega,\quad R_b = 750\ \Omega,$$
$$R_k = 3\,300\ \Omega.$$

La figure 3 représente la courbe donnant les variations de la tension de sortie $V_{c_2}$ en fonction de la tension d'entrée $V_{c_1}$. Nous remarquons que le transistor $T_2$ ne se sature que pour une tension $V_{c_1}$ supérieure à la tension de la source de polarisation. La figure 4 représente les variations de la tension $V_e$ aux bornes de la résistance $R_e$ en fonction de $V_{ce_1}$.

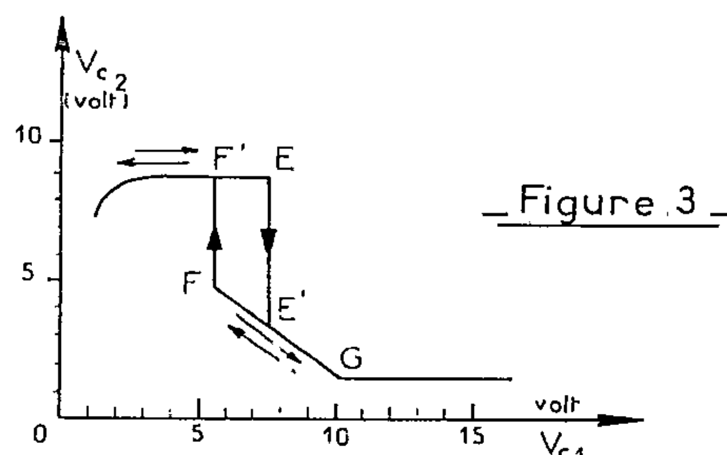
Dans le cas d'un montage correspondant à un circuit dérivant d'une bascule bistable saturée, la région FG qui a trait au fonctionnement actif du transistor $T_2$ se réduit à une petite portion du cycle d'hystérésis.



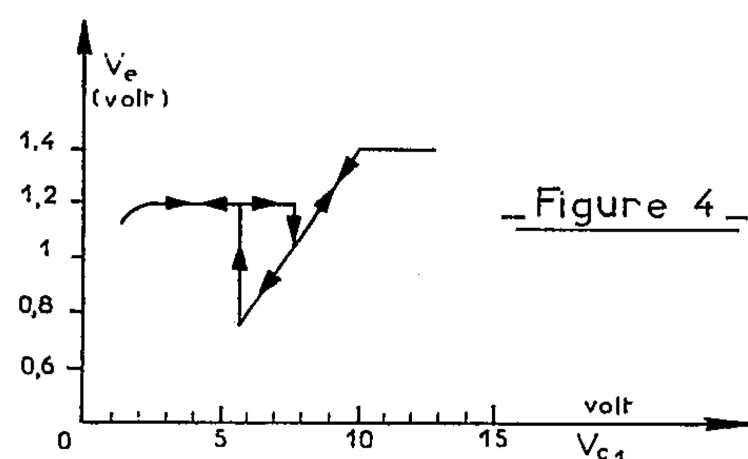

— Figure 1 —



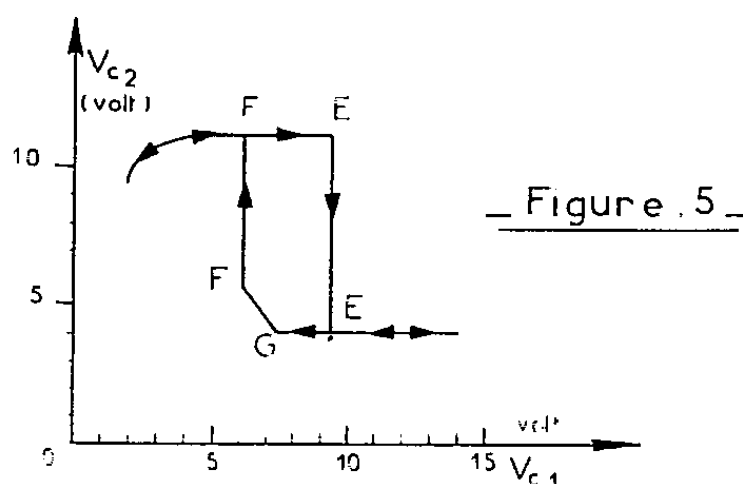

— Figure 2 —



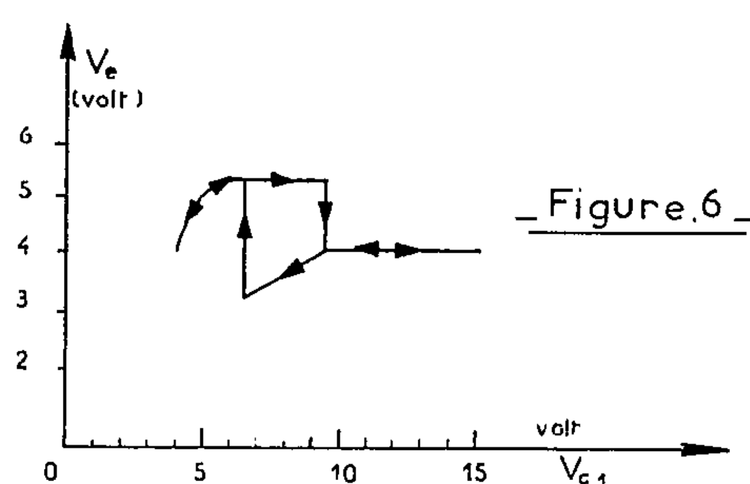

— Figure 3 —




— Figure 4 —




— Figure 5 —




— Figure 6 —

Les figures 5 et 6 nous fournissent respectivement les variations de la tension de sortie $V_{c_2}$ en fonction de $V_{c_1}$ et les variations de la tension $V_e$ en fonction de $V_{c_1}$ pour un montage « saturé » à deux transistors 2 N 137 avec

$$E_0 = -12\text{ V},\quad R_c = 1\,500\,\Omega,$$
$$R_e = 800\,\Omega,\quad R_b = 8\,000\,\Omega,$$
$$R_k = 6\,800\,\Omega.$$

Les propriétés de ces différentes caractéristiques peuvent permettre l'utilisation de ce montage en tant que discriminateur d'amplitude, comme pour une bascule de Schmitt. Si l'on différencie la tension de sortie $V_{c_2}$ une impulsion indiquera le passage d'une tension $V_{c_1}$ croissante à un

niveau déterminé et une autre impulsion le passage de la tension décroissante à un niveau inférieur.

(*) Séance du 11 janvier 1960.
(1) C. Mira, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 384.

*(Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle de l'E.N.S.E.E.H.T., 4, boulevard Riquet, Toulouse.)*

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Dispositif de synchronisation de deux tensions sinusoïdales de fréquences voisines appliquées au balayage d'un tube analyseur d'images.* Note de MM. **César Curie** et **Bernard Cazeneuve**, transmise par M. Charles Camichel.

Les méthodes usuelles de balayage mettent en jeu des signaux linéaires, en fonction du temps, dont les fréquences sont très différentes l'une de l'autre. Le dispositif, que les auteurs proposent, comporte deux signaux sinusoïdaux, de fréquences très voisines, ne présentant pas d'interruption dans l'analyse d'une image.

Ce dispositif est basé sur les propriétés des courbes de Lissajous d'équation

$$x = a \sin 2\pi n f_1 t, \qquad y = b \sin 2\pi n f_2 t,$$

dont les propriétés sont :

— courbe fermée de périodicité $n$;

— nombre de points de croisement $2f_1 f_2 - (f_1 + f_2)$;

— vitesse de balayage ne s'annulant pas pour $f_1$ ou $f_2$ pair;

— distance entre ligne au centre égale à $d = \pi ab/\sqrt{a^2 f_1^2 + b^2 f_2^2}$ fixant une pseudo-définition.

Nous avons choisi deux fréquences voisines pour obtenir un nombre de points de croisement très élevé, susceptible de promouvoir une définition, comparable à celle actuellement utilisée en télévision. Pour que la trame obtenue par ce procédé soit fixe et reproductible dans le temps, il faut que les fréquences des signaux de balayage soient liées, entre elles, par un facteur constant.

Pour ce faire nous avons conçu deux générateurs de fréquence, synchronisés par un oscillateur unique, à quartz. Les valeurs des fréquences choisies, pour un nombre de points de croisement élevé, multiples de 539 et 540 c/s, découlent de la division, par deux chaînes distinctes de multivibrateurs, de la fréquence de base, de l'oscillateur à quartz.

La valeur de la périodicité de la courbe de Lissajous a été prise égale à 30, nous donnant ainsi 30 images/s. Compte tenu de toutes ces données, nous avons fixé la fréquence du quartz à 2,9106 Mc/s et celles de balayage à

$$F_1 = 16\,200 \text{ c/s} \qquad \text{et} \qquad F_2 = 16\,170 \text{ c/s}.$$

L'oscillateur à quartz est équipé d'une 6 J 5 travaillant avec une très faible tension anodique. L'activité du quartz a été réduite au minimum pour éviter les dérives de fréquence; de plus, celui-ci est placé dans une enceinte thermostatée, à régulation de température.

Un étage amplificateur, équipé d'une 6 BA 6, amplifie la tension, délivrée par l'oscillateur à quartz, et attaque deux cathode-followers, permettant de véhiculer la tension de sortie, en basse impédance; ces deux étages empêchent les premiers multivibrateurs de chaque chaîne de réagir l'un sur l'autre (*fig.* 1).

Pour diviser d'une manière sûre et simple la fréquence de base, nous avons été amenés à utiliser des multivibrateurs, à couplage plaque-grille, la résistance de fuite de grille revenant, non pas à la masse, mais à la haute tension, pour augmenter la précision de la division.

La première chaîne comprend une première lampe 6 SL 7 montée en multivibrateur qui divise par 7 la fréquence de la tension de synchroni-

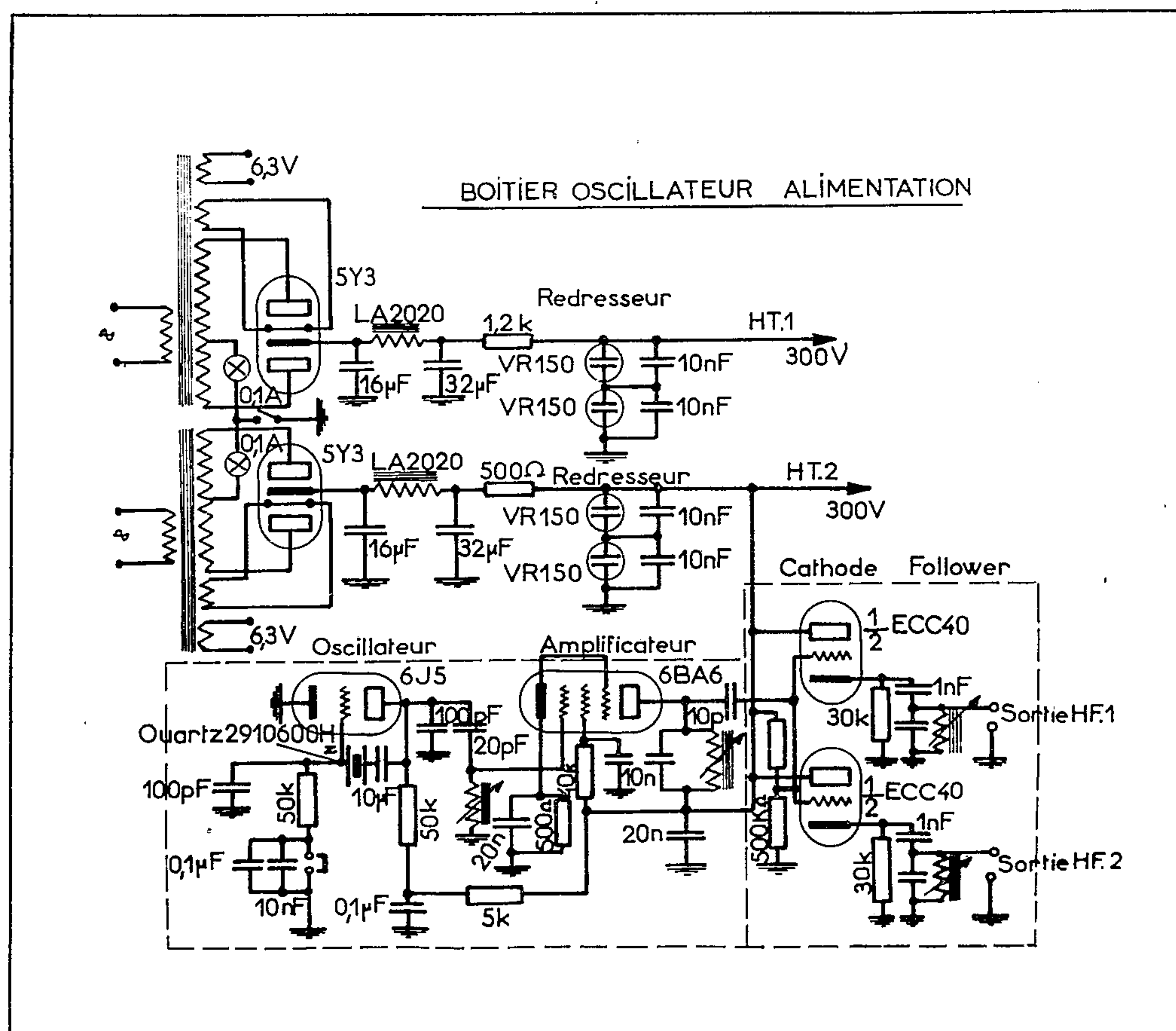
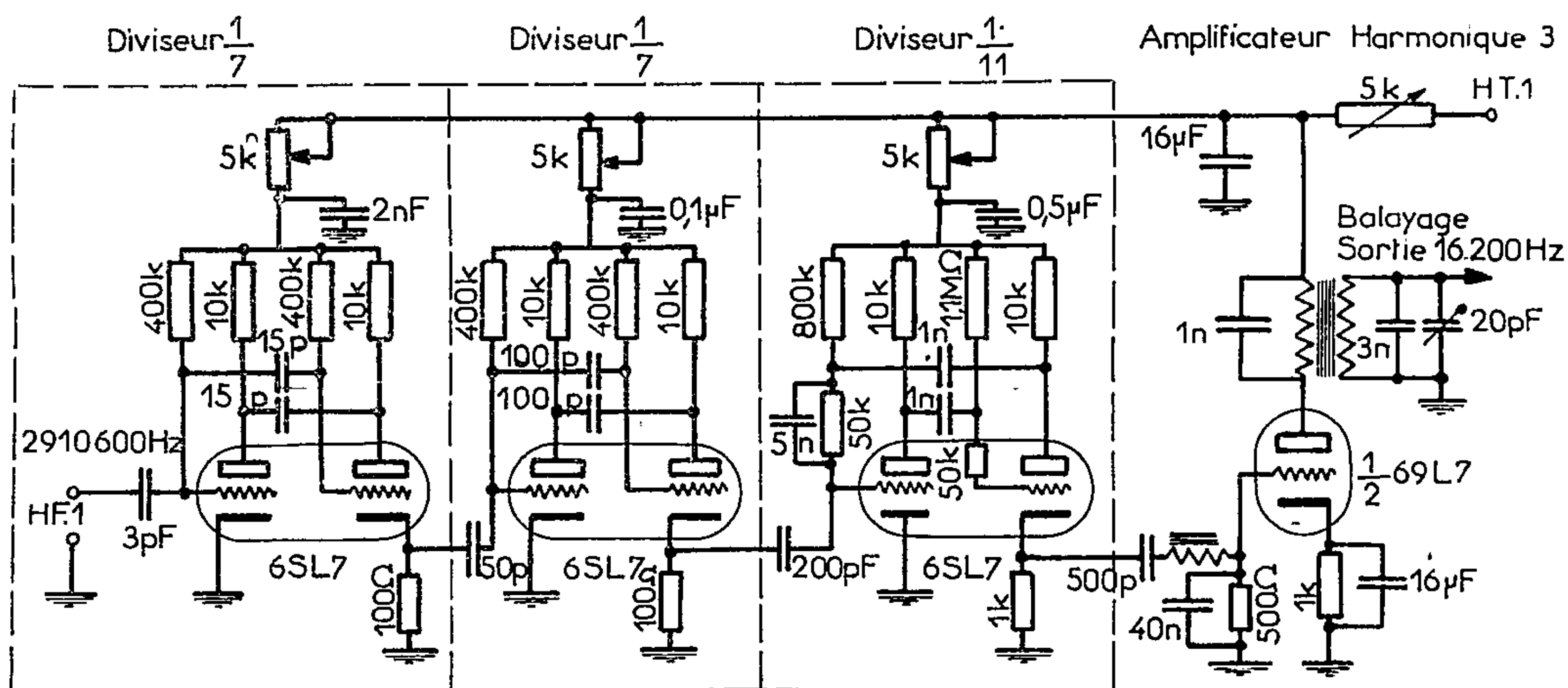



Fig. 1.

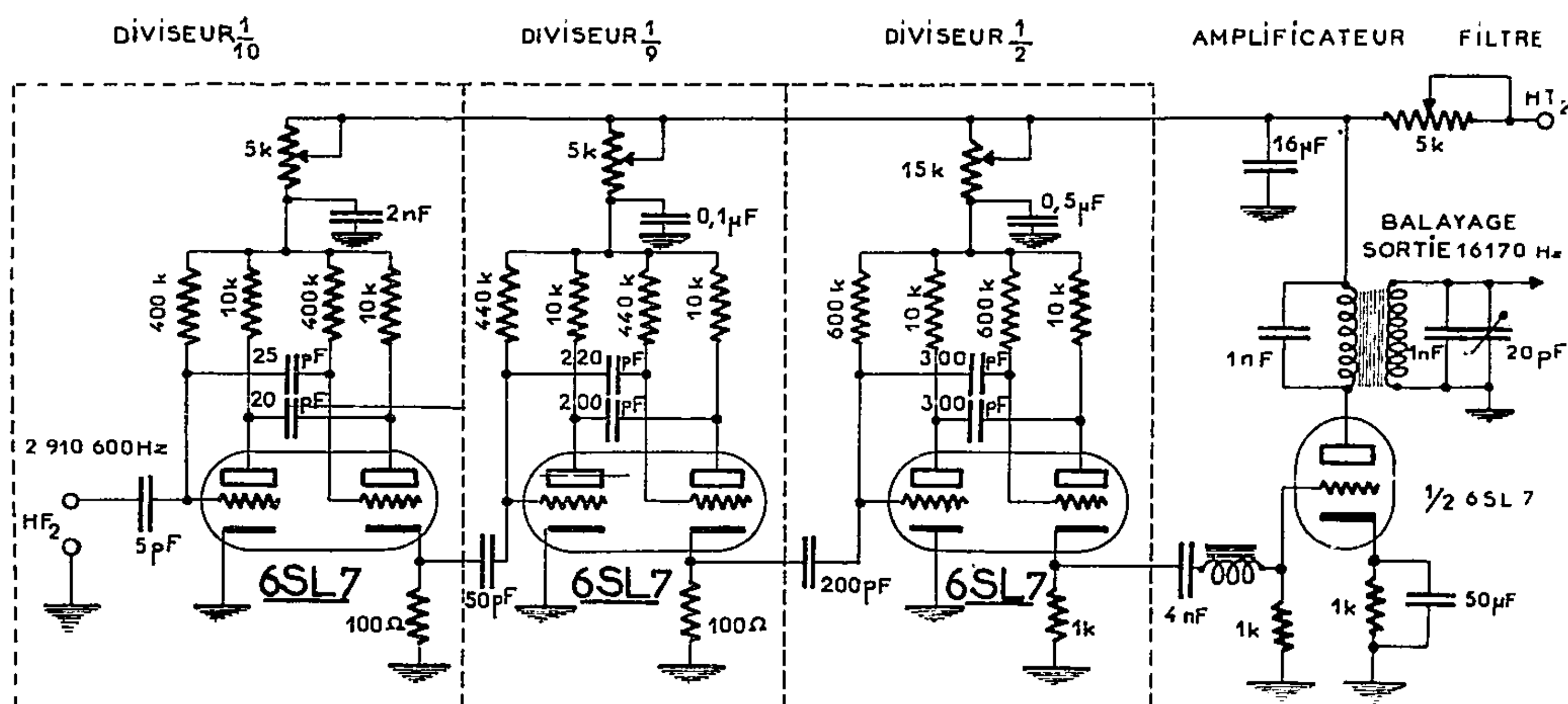
sation appliquée sur sa grille. Sur la cathode de l'autre triode du même tube, on extrait une tension qu'on applique à un deuxième multivibrateur, équipé d'une 6 SL 7, qui divise sa fréquence par 7. Un troisième multivibrateur, lui aussi équipé d'une 6 SL 7, divise, à son tour, la fréquence du deuxième, par 11. Au total nous avons donc divisé par 539. La tension, en créneaux, recueillie sur la cathode du dernier diviseur, a donc pour fréquence 5 400 c/s; pour obtenir la fréquence $F_1$, on extrait l'harmonique 3 à l'aide d'un filtre sélectif. Un amplificateur, équipé d'un filtre de bande, nous donne une tension sinusoïdale, exempte de distorsion à 16 200 c/s (*fig.* 2).

La deuxième chaîne de démultiplication basée sur le même principe, donne une tension sinusoïdale pure à $F_2 = 16\ 170$ c/s (*fig.* 2).

Nous avons utilisé les signaux, ainsi produits, pour balayer, simultanément, un tube analyseur d'image et un tube de réception, d'un ensemble




CHAÎNE 7 x 7 x 11




CHAÎNE 10x9x2

Fig. 2.

de télévision industrielle. Nous avons obtenu la fixité de la trame et constaté :

1° qu'il fallait respecter la constance de la phase entre les deux signaux;

2° que pour éviter des battements nuisibles entre la fréquence de répétition des images et celles du réseau alternatif à 50 c/s, il y avait lieu d'adopter une fréquence de répétition égale à celle du réseau.

La finesse des images transmises a permis de vérifier que la pseudo-définition, prédéterminée par le calcul, a été largement dépassée.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectre de fluorescence du naphtalène en solution dans l'octodeutéronaphtalène à 20° K.* Note (*) de M. **Paul Pesteil** et Mlle **Andrée Ciais**, transmise par M. Auguste Rousset.

Le spectre de fluorescence de $C_{10}H_8$ en solution dans $C_{10}D_8$ s'explique en faisant intervenir des vibrations totalement symétriques (certaines perturbées) et deux niveaux excités qui apparaissent effectivement dans le spectre.

Le spectre de fluorescence du naphtalène pur cristallisé a déjà donné lieu à un nombre considérable de travaux; les références (1) à (6) se rapportent aux plus importants.

Il ressort, des conclusions de A. Zmerli (5) qu'il y aurait lieu de faire intervenir trois niveaux excités ($a$, $a'$, $b'$) à partir desquels l'électron luminescent retomberait sur le niveau fondamental unique; le niveau $a$ serait la composante de plus basse énergie de l'exciton observé en absorption à 31 476 $cm^{-1}$, les deux autres $a'$ et $b'$, situés à 31 562 et à 31 574 $cm^{-1}$, d'origine également excitonique, seraient propres à la luminescence. Ajoutons enfin que l'auteur supposait que les vibrations de l'état fondamental ont la valeur exacte trouvée par diffusion Raman.

Il nous a paru nécessaire de vérifier les conclusions précédentes par une autre méthode. Pour cela, nous avons étudié le spectre de la molécule de naphtalène (H) en solution dans son homologue totalement deutéré (D). Cette solution se prête bien au but recherché, puisqu'il y a similitude complète des deux réseaux de H et de D cristallisés et que les niveaux excités de H sont de plus faible énergie que ceux de D.

Nous avons utilisé un mélange à égales parties des deux composés. Dans ces conditions, les phénomènes excitoniques sont évités et l'on peut espérer trouver la position exacte de la transition électronique de H en solution dans son propre cristal.

Le tableau ci-dessous donne la position des raies trouvées dans le spectre ainsi que les attributions que nous proposons. Son examen et la comparaison avec des résultats antérieurs entraîne les remarques suivantes :

1. La transition électronique pure apparaît, pour la première fois, mais dédoublée en deux composantes situées à 31 561 et à 31 526 $cm^{-1}$; la première est beaucoup plus intense. Il serait tentant d'attribuer la seconde à une vibration externe. Remarquons cependant que les vibrations externes n'apparaissent certainement pas dans tous les cas suivants :

*a.* Fluorescence des molécules en solution cristallisée (7), (8).

*b.* Absorption des molécules en solution cristallisée (7).

*c.* Phosphorescence des molécules en solution et cristallisées pures (7), (9).

Leur présence dans le spectre de fluorescence du naphtalène en solution dans le deutéronaphtalène serait donc un cas unique.

2. La plupart des raies du naphtalène pur subsistent dans la solution.

3. Les raies attribuées par A. Zmerli à la composante *a* de l'exciton, et en particulier celle située à 30 963 cm$^{-1}$, ont disparu; cela justifie l'analyse proposée, puisque nous avons, par dissolution, supprimé tout phénomène excitonique.

| Intensité. | Fréquence. | Attribution. | Intensité. | Fréquence. | Attribution. |
|---|---|---|---|---|---|
| F........ | 31 561 | O | TTF..... | 29 680 | O-943 × 2 |
| f......... | 31 526 | O′ | TTF..... | 29 671 | O-1 379-512 |
| TTF..... | 31 063 | O-498 | mF...... | 29 592 | O-943-1 024 |
| F........ | 30 801 | O-760 | m........ | 29 487 | O-1 576-498 |
| m........ | 30 774 | O′-760 ? | AF....... | 29 426 | O-1 379-760 |
| F........ | 30 653 | O-908 | m........ | 29 264 | O-760-512 × 3 |
| TTF..... | 30 540 | O-1 021 | TTF..... | 29 157 | O-1 379-512 × 2 |
| TTF..... | 30 289 | O-760-512 | m........ | 29 083 | O-1 021-512-760 |
| mF...... | 30 182 | O-1 379 | m........ | 29 073 | O-1 576-908 |
| F........ | 30 105 | O-943-512 | F........ | 28 908 | O-1 379-512-760 |
| TTF..... | 30 041 | O-760 × 2 | mF...... | 28 722 | O-943 × 3 |
| TTF..... | 30 019 | O-512 × 3 | F........ | 28 668 | O-1 379-760 × 2 |
| m........ | 29 771 | O-760-512 × 3 | TF....... | 28 296 | O-1 379-943 × 2 |

f, faible; F, forte; m, moyenne; T, très.

*N. B.* — La plupart des raies fortes sont doublées de raies plus faibles non indiquées sur le tableau provenant de l'origine O′.

4. La raie correspondant à la vibration 512 cm$^{-1}$ se situe à 498 cm$^{-1}$ de la transition électronique. Il est probable aussi que la raie 30 653 cm$^{-1}$ provient de la vibration 943 cm$^{-1}$ perturbée. Weigang ([10]) et L. Pesteil ([11]) ont montré qu'un tel phénomène est fréquent.

5. Toutes les vibrations qui interviennent sont totalement symétriques.

6. M^me^ Prikhotjko ([12]) a trouvé, dans le spectre d'absorption du naphtalène pur, non seulement les composantes *a* et *b* de l'exciton (31 476 et 31 636 cm$^{-1}$) mais, entre elles, deux raies très voisines des deux composantes O′-O″) qui apparaissent dans le présent travail.

*Conclusion.* — De tout ce qui précède, nous concluerons que la transition électronique pure du naphtalène en solution dans son homologue deutéré est dédoublée. Il en est probablement de même dans le naphtalène pur ([13]). Dans ce dernier cas, deux nouvelles composantes apparaissent en absorption; elles sont dues à l'exciton. Enfin, la plus grande partie du spectre de fluorescence du naphtalène pur peut être expliquée en faisant abstraction de tout phénomène excitonique.

(*) Séance du 11 janvier 1960.

(1) W. Obreimov et K. Shabaldas, *J. Phys. U. R. S. S.*, 7, 1943, p. 168.
(2) D. S. Mc Clure, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1575.
(3) P. Pesteil, *Thèse*, Paris, 1954; *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 128.
(4) H. Ch. Wolf, *Z. Naturforschung*, 10 *a*, 1955, p. 3.
(5) A. Zmerli, *Thèse*, Paris, 1958; *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 387.

(6) D. P. Craig, *The U. V. spectra of molecular crystals*, conf. coll. sept. 1959, Bologne.
(7) E. V. Shpolsky, *J. Optica I Spectroscopiia*, 4, 1958, p. 620.
(8) A. Ciais et L. Pesteil, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1311.
(9) A. Zmerli, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 405.
(10) O. E. Weigang et W. W. Robertson, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1413.
(11) L. Pesteil, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 497.
(12) *J. Phys. U. R. S. S.*, 8, 1944, p. 257.
(13) P. Pesteil et A. Ciais, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1795.

(*Laboratoire de Physique P. C. B., Faculté des Sciences, Marseille.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectres de fluorescence du naphtalène et de l'octodeutéronaphtalène en solution dans le pentane à 20° K.* Note (*) de Mme **Louise Pesteil**, transmise par M. Auguste Rousset.

La comparaison des deux spectres permet de réviser des attributions de symétrie et de fréquence des niveaux vibrationnels. On met en évidence la variation accidentelle de la fréquence avec le nombre quantique de vibration.

Comme suite à des travaux publiés récemment [1], [2], la présente Note concerne la structure vibrationnelle qui apparaît dans les spectres de fluorescence des deux naphtalènes $C_{10}H_8$ (H) et $C_{10}D_8$ (D) en solution dans le pentane [3]. Le but de cette étude est de déterminer les fréquences de vibration qui se correspondent dans les deux composés H et D. Il était, d'autre part, intéressant de comparer les fréquences obtenues avec celles données par la diffusion Raman.

J'ai choisi le pentane car c'est ce solvant qui permet d'obtenir les raies les plus fines, susceptibles d'être pointées avec précision [1], [4].

Les spectres sont très riches en raies extrêmement fines (j'en ai dénombré 150 environ pour chaque composé). Cela est normal, car il a été déjà montré que la transition électronique pure admet un grand nombre de composantes, dont l'intensité relative varie d'ailleurs avec la concentration [4].

Dans la liste présentée sur le tableau I, je me suis limitée aux raies les plus intenses, en omettant systématiquement les très faibles. L'intervalle exploré ainsi est de l'ordre de 2 400 $cm^{-1}$; au-delà de cette limite, les combinaisons deviennent trop nombreuses et présentent moins d'intérêt pour le but que je me suis assigné.

La transition électronique pure a deux composantes visibles : 31 734 et 31 771 $cm^{-1}$ pour H; 31 860 et 31 899 $cm^{-1}$ pour D.

La majorité des raies peut être expliquée en n'utilisant que des vibrations totalement symétriques $a_{1g}$ très voisines de celles obtenues en diffusion Raman.

Il faut noter cependant certaines différences entre les correspondances que je propose dans le tableau II et celles admises par d'autres auteurs [5], [6], [7].

On peut conclure de ce qui précède que :

1° certaines vibrations sont perturbées en émission; la fréquence pouvant varier avec le nombre quantique $v$; $\nu_4$, par exemple, apparaît dans le spectre de D avec la fréquence 882 $cm^{-1}$ lorsqu'elle est seule et avec la fréquence 863 lorsqu'elle est en combinaison avec d'autres vibrations.

2° Il semble bien que la fréquence $\nu_3$ de D soit voisine de 828 $cm^{-1}$, fréquence apparaissant dans le spectre de diffusion Raman, mais classée par d'autres auteurs dans la symétrie $B_{3g}$ [5], ou $B_{1g}$ [6].

TABLEAU I.

$C_{10}H_8$.

| Nº | Intensité. | Fréquence. | Attribution. |
|---|---|---|---|
| 1...... | f | 31 771 | O′—O″ |
| 1′...... | m | 31 734 | |
| 2...... | F | 31 259 | 512 |
| 2′...... | TF | 31 222 | 512 |
| 3...... | m | 30 995 | 770 |
| 3′...... | F | 30 964 | 770 |
| 4...... | F | 30 823 | 941 |
| 4′...... | TF | 30 793 | 941 |
| 5, 6.... | f | 30 745 | 1 026,2 × 512 |
| 5′, 6′... | F | 30 708 | 1 026,2 × 512 |
| 7′...... | m | 30 497 | 1 237 |
| 8...... | f | 30 487 | 512 + 770 |
| 8′...... | TF | 30 453 | 512 + 770 |
| 9′...... | m | 30 344 | 1 390 |
| 10...... | f | 30 319 | 512 + 941 |
| 10′...... | F | 30 281 | 512 + 941 |
| 11...... | m | 30 226 | 770 × 2 |
| 11′...... | TF | 30 192 | 770 × 2 |
| 12...... | mf | 30 135 | 1 638 |
| 12′...... | F | 30 096 | 1 638 |
| 13...... | f | 30 057 | 770 + 941 |
| 13′...... | F | 30 024 | 770 + 941 |
| 14...... | F | 29 877 | 1 390 + 512 |
| 14′...... | TF | 29 834 | 1 390 + 512 |
| 15...... | f | 29 625 | 1 638 + 512 |
| 16...... | f | 29 615 | 1 390 + 770 |
| 15′...... | F | 29 584 | 1 638 + 512 |
| 16′...... | F | 29 577 | 1 390 + 770 |
| 17...... | F | 29 447 | 1 390 + 941 |
| 17′...... | TF | 29 405 | 1 390 + 941 |
| 18, 19... | f | 29 355 | 1 390 + 1 026 |
| 18′, 19′.. | F | 29 318 | ou 1 390 + 2 × 512 |
| 20′...... | F | 29 068 | 1 390 + 770 + 512 |
| 21...... | f | 28 925 | 1 390 + 940 + 512 |
| 21′...... | F | 28 893 | 1 390 + 940 + 512 |
| 22′...... | F | 28 806 | 1 390 + 1 024 + 512 |
| 23′...... | | | 1 390 + 770 × 2 |
| 24′...... | F | 28 708 | 1 638 + 1 390 |
| 25′...... | TF | 28 449 | 1 638 × 2 |
| 26′...... | m | 28 431 | 1 390 × 2 + 512 |

$C_{10}D_8$.

| Nº | Intensité. | Fréquence. | Attribution. |
|---|---|---|---|
| 1...... | f | 31 899 | O′—O″ |
| 1′...... | mf | 31 860 | |
| 2...... | mF | 31 407 | 494 |
| 2′...... | TF | 31 368 | 494 |
| 3...... | m | 31 204 | 694 |
| 3′...... | TF | 31 164 | 694 |
| 4...... | f | 31 070 | 828 |
| 4′...... | TF | 31 064 | 828 |
| 5...... | m | 31 015 | 882 |
| 5′...... | TF | 30 979 | 882 |
| 6...... | m | 30 913 | 494 × 2 |
| 6′...... | TF | 30 873 | 494 × 2 |
| 7′...... | mF | 30 837 | 1 023 |
| 8...... | mf | 30 712 | 494 + 696 |
| 8′...... | F | 30 670 | 494 + 696 |
| 10...... | mF | 30 544 | 863 + 494 |
| 11...... | m | 30 509 | 694 × 2 |
| 10′...... | TF | 30 500 | 863 + 494 |
| 11′...... | F | 30 472 | 694 × 2 |
| 9′...... | F | 30 467 | 1 393 |
| 13...... | m | 30 380 | 694 + 828 |
| 13′...... | F | 30 341 | 694 + 828 |
| 12...... | m | 30 329 | 1 565 |
| 12′...... | F | 30 295 | 1 565 |
| 14...... | f | 30 016 | 1 393 + 494 |
| 14′...... | TF | 29 976 | 1 393 + 494 |
| 15...... | f | 29 833 | 1 565 + 494 |
| 16...... | m | 29 810 | 1 393 + 694 |
| 15′...... | m | 29 803 | 1 565 + 494 |
| 16′...... | F | 29 775 | 1 393 + 694 |
| 17...... | m | 29 687 | 1 393 + 828 |
| 17′...... | TF | 29 645 | 1 393 + 828 |
| 18...... | mF | 29 633 | 1 393 + 882 |
| 18′...... | TF | 29 588 | 1 393 + 882 |
| 19′...... | F | 29 484 | 1 393 + 494 × 2 |
| 20′...... | F | 29 275 | 1 393 + 694 + 494 |
| 21′...... | f | 29 151 | 1 393 + 828 + 494 |
| 22′...... | F | 29 110 | 1 393 + 863 + 494 |
| 23′...... | F | 29 079 | 1 393 + 694 × 2 |
| 24′...... | f | 28 895 | 1 565 + 1 393 |
| 25′...... | m | 28 721 | 1 565 × 2 |
| 26′...... | F | 28 588 | 1 393 × 2 + 494 |

f, faible; m, moyenne; F, forte; TF, très forte.

*N. B.* — Les raies de même numéro se correspondent dans les deux spectres.

TABLEAU II.

| | Présent travail. | | Pimentel (5). | | Lippincott (6). | | McClure (7). | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | H. | D. | H. | D. | H. | D. | H. | D. |
| $\nu_1$ | 512 | 494 | 512 | 491 | 511 | 491 | 509 | 492 |
| $\nu_2$ | 770 | 694 | 762 | 694 | 760 | 694 | 761 | 694 |
| $\nu_3$ | 941 | 828 | 943 | 752 | 878 | 752 | 938 | 752 |
| $\nu_4$ | 1 026 | 882 (863) | 1 024 | 862 | 1 025 | 862 | 1 024 | 862 |
| $\nu_5$ | 1 237 | 1 023 | 1 240 | 1 006 | 1 240 | 929 | 1 233 | 1 006 |
| $\nu_6$ | 1 390 | 1 393 | 1 379 | 1 379 | 1 393 | 1 380 | 1 378 | 1 382 |
| $\nu_7$ | 1 638 | 1 565 | 1 576 | 1 548 | 1 578 | 1 548 | 1 575 | 1 548 |

Les conclusions précédentes confirment les résultats obtenus par Weigang et Robertson (8); ces auteurs ont en effet montré que les fréquences de vibration peuvent varier avec le nombre quantique.

La finesse des raies obtenues à basse température a permis d'évaluer avec plus de précision ces variations.

(*) Séance du 11 janvier 1960.
(1) A. CIAIS et L. PESTEIL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1311.
(2) T. N. BOLOTNIKOVA, *Journal Optica I Spectroscopiia*, 7, 1959, p. 44.
(3) Le produit deutéré a été préparé par M. L. Pichat au C. E. A. (Saclay).
(4) L. PESTEIL et A. CIAIS, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 528.
(5) A. M. MCCLELLAN et G. C. PIMENTEL, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 245.
(6) E. R. LIPPINCOTT et E. J. O'REILLIY dr, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 238.
(7) D. S. MCCLURE, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 1.
(8) O. E. WEIGANG et W. W. ROBERTSON, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1413.

(*Laboratoire de Physique P. C. B.,*
*Faculté des Sciences, Marseille.*)

EFFET RAMAN. — *Vibrations de basse fréquence du réseau cristallin de la glace.* Note de M. **André Kahane**, transmise par M. Auguste Rousset.

Nous avons voulu montrer, dans cette étude, qu'un schéma mécanique simple du réseau cristallin de la glace permet d'interpréter certains résultats expérimentaux relatifs au spectre Raman d'un monocristal de glace.

La structure de l'édifice cristallin formé par les atomes d'oxygène dans la glace est connue avec précision : symétrie $D^4_{6h}$, motif formé de 4 atomes. La maille élémentaire de notre modèle et le motif du réseau (*fig.* 1) sont conformes aux données de Blackman et Lisgarten [1] à — 110° C. On peut

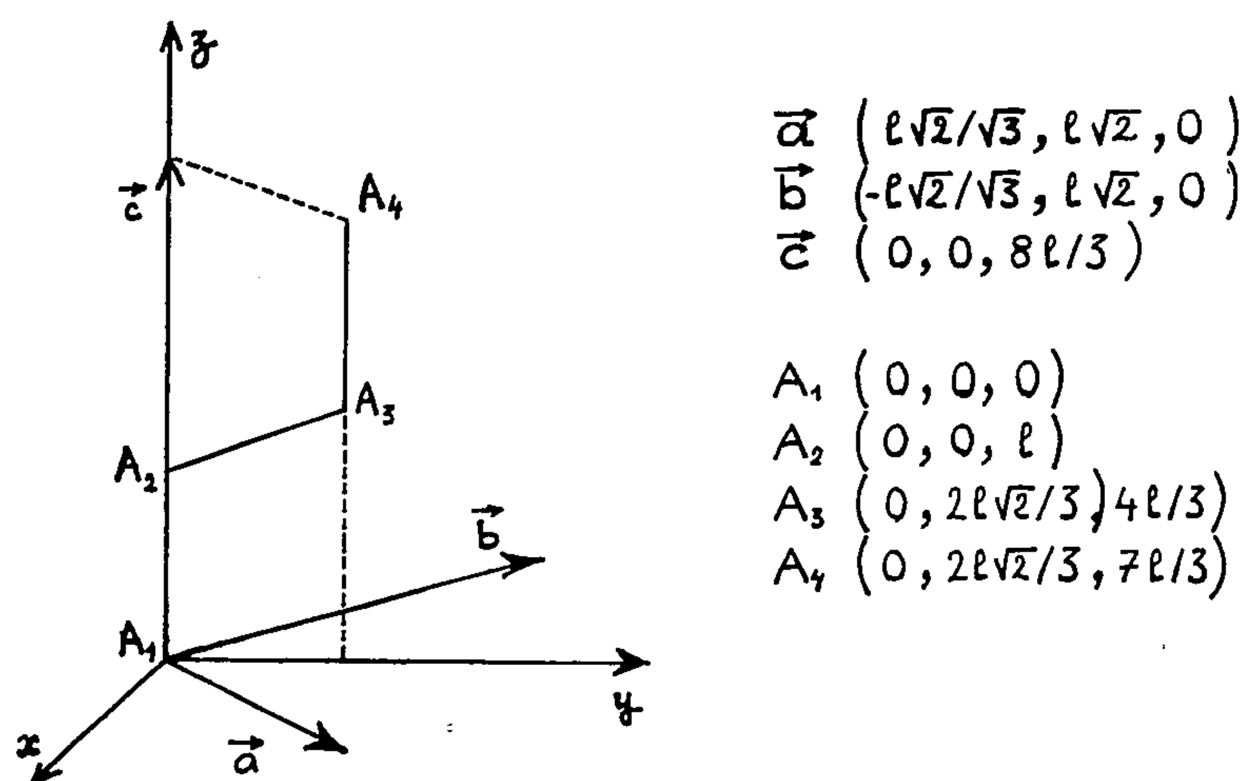



Fig. 1. — Maille et base du réseau cristallin de la glace.

vérifier que les plus proches voisins d'un atome d'oxygène sont situés aux sommets d'un tétraèdre régulier à une distance $l$ de l'atome central.

Les protons sont situés sur les liaisons joignant 2 atomes voisins, mais leur répartition d'ensemble est controversée [2], [3], [4], [5]. Dans notre modèle schématique, la position des protons reste indéterminée. Nous admettons seulement qu'ils établissent entre atomes voisins une liaison par l'hydrogène présentant les caractères suivants :

1° les forces de liaison sont centrales, de constante d'action K;

2° elles interviennent seules dans les petites vibrations du réseau.

Ces approximations sont justifiées, pour la première, par la répartition symétrique des atomes d'oxygène directement liés à un couple O-O; pour la seconde, par le caractère lacunaire du réseau de la glace.

Nous avons étudié les modes de vibration du modèle ainsi défini. Le dénombrement des vibrations du réseau [6] donne

$$\Gamma = A_{1g} + B_{1g} + B_{2u} + E_g^- + E_g^+ \quad \text{(notation de Placzek).}$$

Seuls les modes $A_{1g}$, $E_g^-$, $E_g^+$ sont théoriquement actifs en Raman.

Le calcul permet de retrouver les six modes de vibration et de déterminer leurs fréquences. Voici les étapes de ce calcul et les résultats.

Soient $x_1y_1z_1$, ..., $x_2y_2z_2$ les composantes des déplacements des atomes $A_1$, ..., $A_4$ et de leurs homologues à partir des positions d'équilibre; on exprime la fraction de l'énergie potentielle du réseau concernant le point $A_2$, par exemple :

$$2V_2 = K\left[\frac{4}{3}(x_3 - x_2)^2 + \frac{4}{3}(y_3 - y_2)^2 + \frac{1}{3}(z_3 - z_2)^2 + (z_2 - z_1)^2\right],$$

les équations de Lagrange permettent d'écrire les équations différentielles en $x''_2$, $y''_2$, $z''_2$ et de la même manière les équations différentielles relatives à $A_1$, $A_3$, $A_4$. La résolution du système des 12 équations conduit aux solutions figurées dans le tableau suivant (on a posé $k = K/m$ où $m$ est la masse $O + 2H$).

| Solutions du système. | Valeurs des pulsations. | Type de mouvement. | Activité en Raman. |
|---|---|---|---|
| $z_1 = z_2 = z_3 = z_4 = 0$ | - | $T_z$ | - |
| $z_1 = -z_2 = z_3 = -z_4 = c_1 e^{i\alpha_1 t}$ | $\alpha_1 = \sqrt{\frac{8k}{3}}$ | $A_{1g}$ | Actif |
| $z_1 = z_2 = -z_3 = -z_4 = c_2 e^{i\alpha_2 t}$ | $\alpha_2 = \sqrt{\frac{2k}{3}}$ | $B_{1g}$ | - |
| $z_1 = -z_2 = -z_3 = z_4 = c_3 e^{i\alpha_3 t}$ | $\alpha_3 = \sqrt{\frac{6k}{3}}$ | $B_{2u}$ | - |
| $\begin{cases} x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = 0 \\ y_1 = y_2 = y_3 = y_4 = 0 \end{cases}$ | - | $T_\perp$ | - |
| $\begin{cases} x_1 = -x_2 = x_3 = -x_4 = a_1 e^{i\beta_1 t} \\ y_1 = -y_2 = y_3 = -y_4 = b_1 e^{i\beta_1 t} \end{cases}$ | $\beta_1 = \sqrt{\frac{8k}{3}}$ | $E_g^-$ | Actif |
| $\begin{cases} x_1 = x_2 = -x_3 = -x_4 = a_2 e^{i\beta_2 t} \\ y_1 = y_2 = -y_3 = -y_4 = b_2 e^{i\beta_2 t} \end{cases}$ | $\beta_2 = \sqrt{\frac{8k}{3}}$ | $E_g^+$ | Actif |
| $\begin{cases} x_1 = -x_2 = -x_3 = x_4 = a_3 e^{i\beta_3 t} \\ y_1 = -y_2 = -y_3 = y_4 = b_3 e^{i\beta_3 t} \end{cases}$ | $\beta_3 = 0$ | $E_u^+$ | - |

Les trois vibrations actives en Raman, ont même fréquence $\nu = 2\pi\, 8k/3$ (dans un modèle plus compliqué tenant compte des déformations d'angle de valence, on a $\alpha_1 = \beta_1 \cong \beta_2$).

Nous avons voulu comparer ce résultat à l'expérience. Nous avons étudié à — 110° C le spectre Raman de basse fréquence (où les vibrations des protons jouent un faible rôle) d'un monocristal de glace. Par rapport à un trièdre trirectangle $Oxyz$, l'axe optique du cristal était orienté suivant $Oz$, la direction d'éclairement était parallèle à $Ox$, la direction d'observation à $Oy$. La lumière excitatrice a été polarisée dans une première

expérience suivant Oz, dans une seconde suivant O$y$. Les composantes des raies Raman polarisées suivant O$x$ et suivant O$z$ ont été séparées par un Wollaston. Dans les spectres obtenus (*fig.* 2), une seule raie de basse fréquence apparaît à 226 cm$^{-1}$ de la raie excitatrice (4 358 Å) du mercure); elle est entièrement polarisée dans les deux spectres.

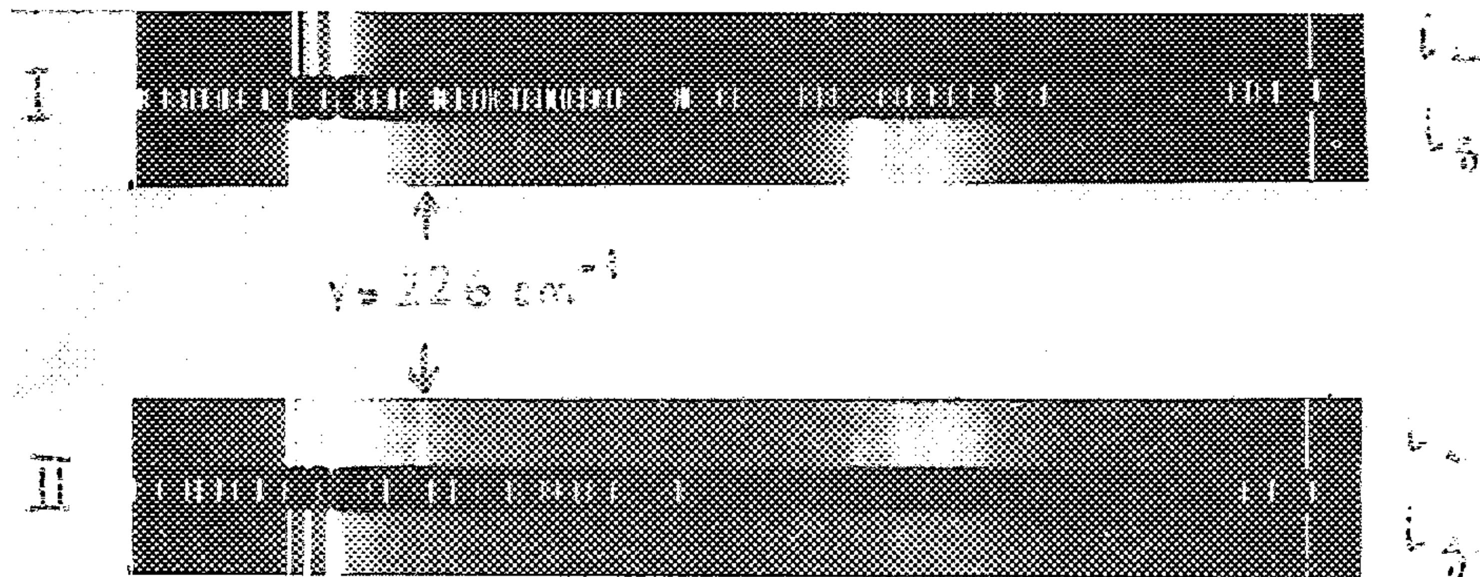


Fig. 2. — Spectre Raman d'un monocristal de glace en lumière polarisée : I, suivant O$z$; II, suivant O$y$.
($i_x$, $i_z$ sont les composantes de la lumière diffusée suivant O$x$ ou O$z$.)

La comparaison de ces résultats avec la polarisation théorique des raies Raman montre que la raie de basse fréquence $\nu = 226$ cm$^{-1}$ est complexe : elle correspond à deux vibrations de *même fréquence*, *l'une de type* $A_{1g}$, *l'autre de type* $E_g^+$, ce qui confirme les résultats théoriques obtenus à partir du modèle. La vibration de type $E_g^-$ ne semble pas apparaître expérimentalement.

On peut en outre déduire des résultats précédents une valeur de la constante K relative à la liaison O—H→O : $K = 2.10^4$ dynes/cm. Ce résultat peut être comparé à la valeur trouvée par Chapelle ([7]) pour la constante d'action relative à la liaison O—H→O dans $PO_4H_2NH_4$ : $K = 2,3.10_4$ dynes/cm.

([1]) M. Blackman et N. D. Lisgarten, *Proc. Roy. Soc.*, A 239, 1957, p. 93.
([2]) J. D. Bernal et R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 515.
([3]) L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2680.
([4]) P. G. Owston, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, C 13.
([5]) R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1311.
([6]) J. P. Mathieu, *Spectre de vibration et symétrie des molécules et des cristaux*, Hermann, Paris, 1954.
([7]) J. P. Chapelle, *Thèse*, Masson, Paris, 1949.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Étude du rassissement de la mie de pain par spectroscopie hertzienne. Groupements responsables de l'absorption diélectrique dans la mie fraîche déshydratée.* Note de MM. **Paul Abadie, Robert Charbonnière, Pierre Girard** + et **André Guilbot**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Les spectres hertziens de l'amidon de blé natif, de l'amidon de blé semi-empesé et de la mie de pain fraîche indiquent, pour l'état cryodéshydraté, que le traitement thermique préalable en milieu aqueux ne modifie pas sensiblement l'absorption dipolaire de l'amidon et que les groupements oxhydriles demeurent les principaux responsables de cette absorption dans le cas de la mie.

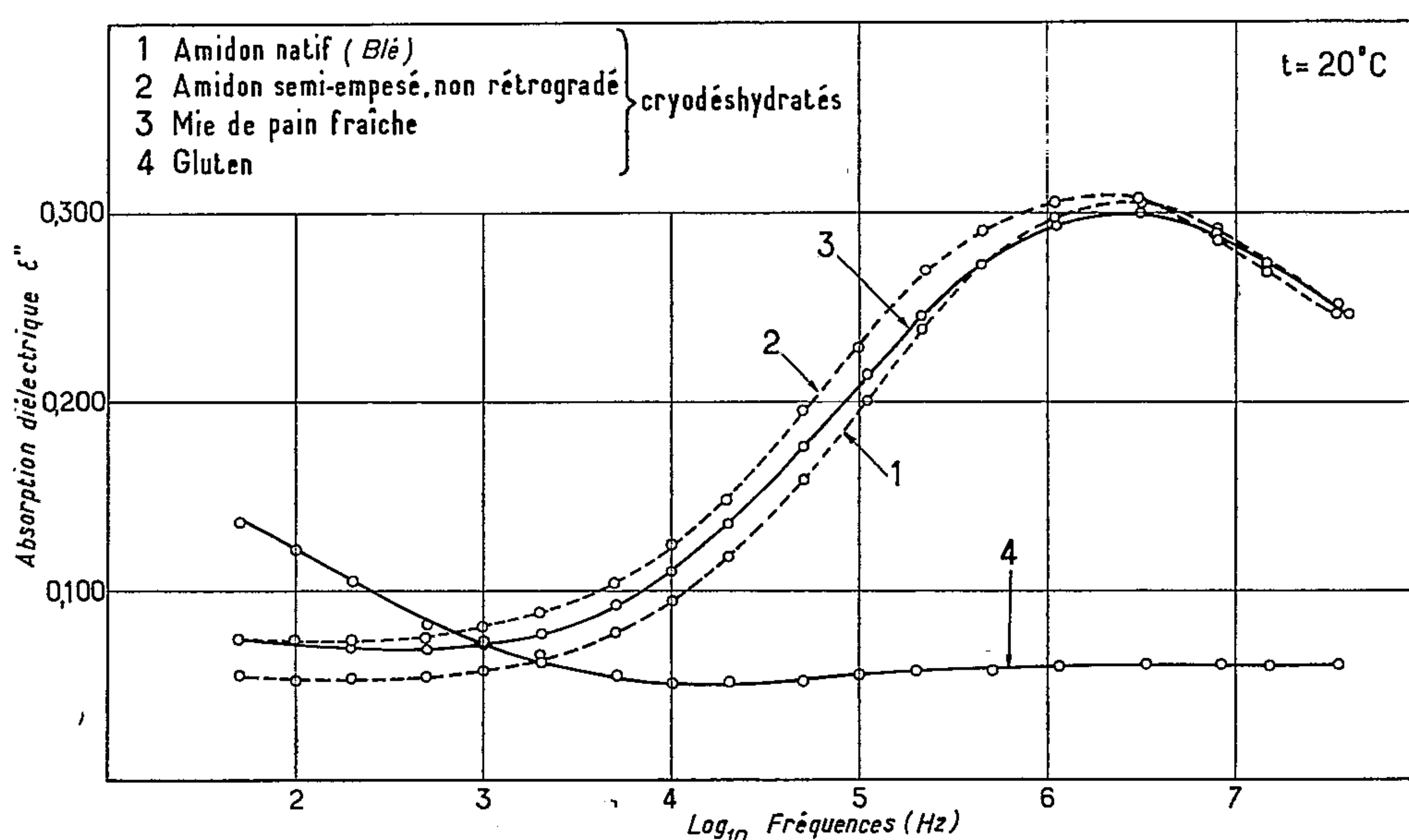
L'étude du rassissement du pain a déjà fait l'objet de nombreuses investigations par diverses méthodes : examen des propriétés mécaniques et gustatives de la mie, de sa capacité de fixation d'eau et de gonflement, de ses diagrammes de diffraction des rayons X, de la dispersibilité et de la sensibilité aux amylases de l'amidon qu'elle contient ([1]), ([2]), ([3]). Si les processus moléculaires responsables de cette transformation ne sont pas encore complètement élucidés, ces recherches ont cependant mis en évidence dans ce phénomène le rôle primordial de l'amidon ([4]), ([5]) et l'influence importante de l'eau et de sa répartition entre les différents constituants de la mie ([6]). Les rayons X ont montré, en particulier, que l'état cristallin intervient pour une part ([4]), ([5]); mais il peut exister des produits moins rassis que ne le laisse prévoir l'état cristallin si les segments de chaîne entre régions organisées sont rompus ([7]).

A la suite des travaux entrepris par spectroscopie hertzienne sur les états de l'eau dans le système amidon-eau ([8]) et sur le vieillissement du polytétrasulfure d'éthylène ([9]), phénomène présentant certaines analogies avec le rassissement, nous avons pensé que cette méthode pourrait apporter une contribution à la connaissance des processus moléculaires mis en jeu, au moins en ce qui concerne les régions les moins organisées des produits.

La technique expérimentale consiste à déterminer, à différentes fréquences, les propriétés diélectriques de la substance considérée placée dans l'espace central d'un anneau de téflon serré entre deux armatures de laiton, l'ensemble formant condensateur plan. Les échantillons étant toujours pulvérulents, un dispositif permet d'assurer par pression le remplissage de la cavité avec une quantité prédéterminée de poudre, afin de réaliser dans tous les cas une densité de 0,98, valeur assurant une cohésion satisfaisante. La présence d'anhydride phosphorique, dans l'enceinte isotherme enfermant le condensateur, assure la conservation de l'état anhydre des produits. Les méthodes classiques utilisées, pont de Schering et résonance de tension, décrites par ailleurs ([9]), permettent d'explorer l'intervalle de fréquences s'étendant de 50 Hz à 40 MHz.

C'est déjà dans ce domaine de fréquences qu'il a été possible de mettre en évidence ([8]) le rôle prépondérant des groupements oxhydriles (des fonctions alcools en position 2, 3, 6 sur l'anneau pyranique du glucose) dans l'absorption dipolaire de l'amidon de blé natif cryodéshydraté (séché par évaporation de l'eau à partir de sa phase solide).

Un mélange de cet amidon avec 5o % d'eau distillée est soumis, durant trois quarts d'heure, à un traitement thermique homogène. Après cette gélification partielle, le produit cryodéshydraté présente une courbe d'absorption diélectrique très semblable à celle de l'amidon natif : valeurs




très voisines des maximums (respectivement o,3o8 et o,3o4) et des fréquences critiques (2 et 2,6 MHz). Par conséquent, l'absorption dipolaire des groupements oxhydriles de l'amidon à l'état déshydraté n'est pas sensiblement modifiée par le traitement thermique préalable en milieu aqueux (courbes 1 et 2).

Le système plus complexe constitué par la mie fraîche cryodéshydratée d'un pain préparé à partir de farine (contenant près de 10 % de gluten), d'eau distillée, de levure et sans addition de sel, donne une courbe d'absorption (courbe 3) ayant même fréquence critique (2,6 MHz) que celle de l'amidon. La présence des autres constituants de la farine affecte peu la hauteur du maximum. Le principal d'entre eux, le gluten, ne donne lieu, à l'état anhydre, qu'à une absorption dipolaire faible (courbe 4) dans cette région de fréquences, comparativement à celle de l'amidon dans le même état. Ainsi, les groupements oxhydriles alcooliques demeurent les principaux responsables de l'absorption diélectrique de la mie de pain fraîche à l'état déshydraté.

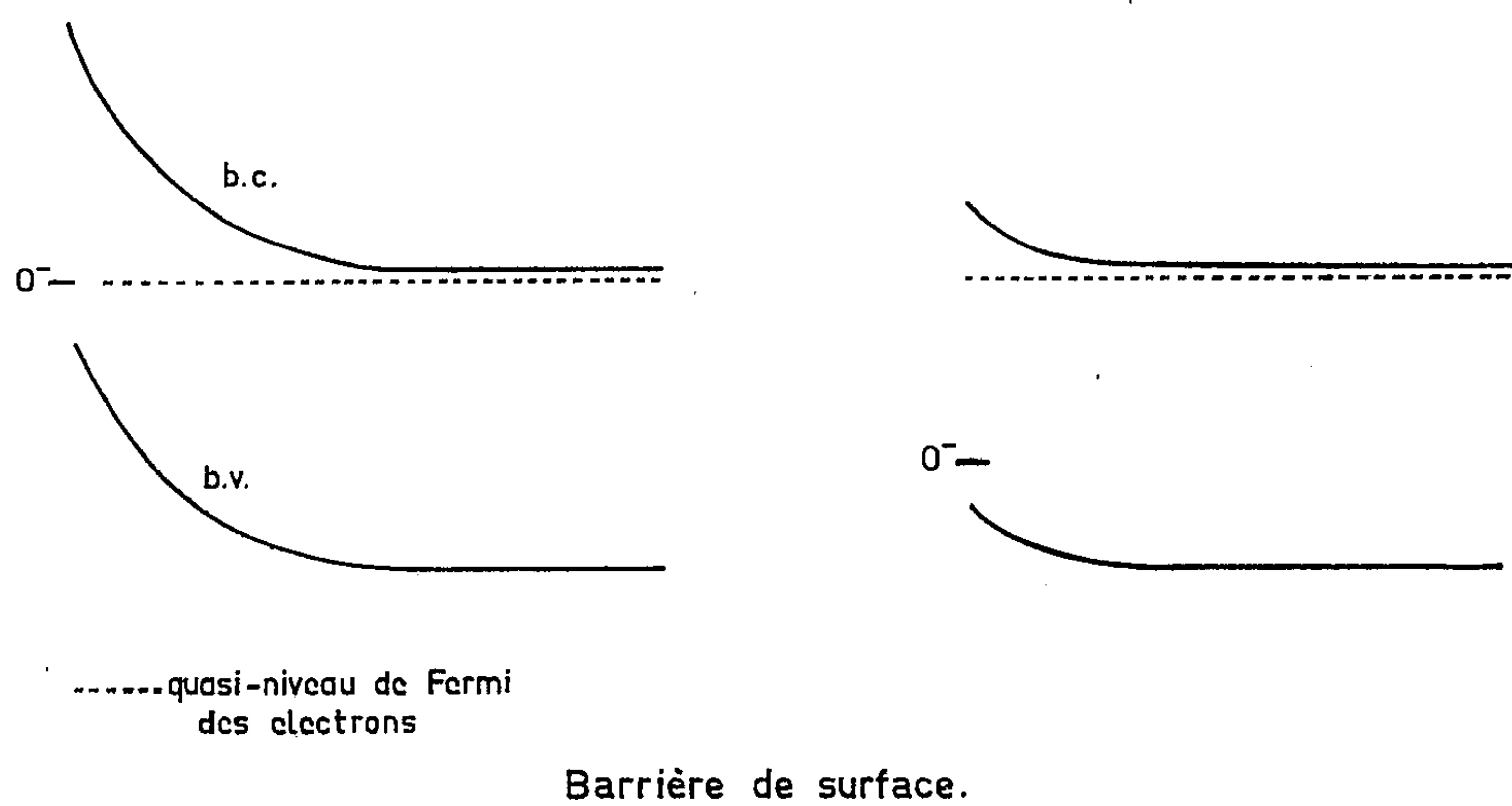
([1]) W. F. GEDDES et C. W. BICE, *Quartermaster corps Report*, Q. M. C. 17-10, Washington, 1946.
([2]) W. G. BECHTEL et D. F. MEISNER, *Food Technology*, 5, 1951, p. 503-505.
([3]) A. BOURDET, *La Meunerie Française*, 131-135, 1958, p. 19-34.
([4]) J. R. KATZ, *Bakers' Weekly*, 8-1, 1934, p. 34-37 et 46.
([5]) N. N. HELLMAN, B. FAIRCHILD et F. R. SENTI, *Cereal Chem.*, 31, 1954, p. 495-505.
([6]) A. GUILBOT et R. DRAPRON, 4e *Congrès Intern. Nutrition*, Paris, août 1957.
([7]) H. F. ZOBEL et F. R. SENTI, *Cereal Chem.*, 36, 1959, p. 441-451.
([8]) P. ABADIE, R. CHARBONNIÈRE, A. GIDEL, P. GIRARD et A. GUILBOT, *J. Chem. Phys.*, 50, nos 7-8, 1953, p. C 46-C 52.
([9]) R. CHARBONNIÈRE, *Thèse* (*Rev. gén. Électr.*, 67, 1958, p. 131).

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne et de Spectrographie X de l'Institut de Biologie physico-chimique et laboratoire de Biochimie et Physico-chimie des Céréales de l'Institut National de la Recherche agronomique.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Chimisorption simultanée de l'eau et de l'oxygène sur l'oxyde de zinc.* Note (*) de M. **Roland Schuttler** (1), Mlle **Marie-Louise Janton** et M. **Pierre Douzou**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude de la chimisorption successive ou simultanée de l'eau et de l'oxygène sur l'oxyde de zinc, conduit les auteurs à suggérer un mécanisme des réactions photocatalytiques différent de celui proposé par M. M. G. Schwab. Des expériences de conductivité ont été menées en même temps que des dosages chimiques.

Il a été démontré que la conductivité d'une couche mince évaporée d'oxyde de zinc était une fonction linéaire du nombre d'atomes d'oxygène chimisorbés sous forme d'ions négatifs en surface (2). On peut généraliser ce résultat en disant que les électrons capturés en surface par des ions négatifs proviennent de la partie conductrice du spécimen. En d'autres termes, quand une telle capture se produit, il est nécessaire que la barrière de Schottky s'avance en volume (*fig.* 1 et 2) pour préserver la neutralité électrique de l'échantillon (3).




Barrière de surface.

Fig. 1 : à l'équilibre. Fig. 2 : hors d'équilibre

On a suivi les variations de conductivité d'une couche mince sous différentes atmosphères : à des pressions de l'ordre de $10^{-2}$, $10^{-5}$ mm Hg, sous oxygène (10 cm) et en atmosphère de vapeur d'eau (1 cm).

A l'obscurité, on enregistre les résultats consignés dans les figures 3 et 4, et qui paraissent montrer que l'eau peut se chimisorber en donnant des ions négatifs, et que son niveau est situé au-dessous de celui de l'oxygène.

Sous illumination, on observe que l'état d'équilibre dépend de la pression d'oxygène (*fig.* 5), mais aussi que l'eau peut se chimisorber (en captu-

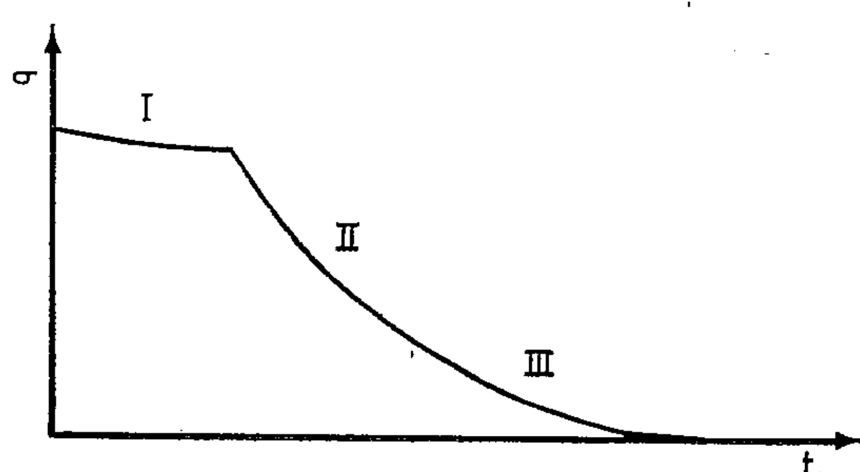
rant vraisemblablement les trous créés par l'illumination) et réagir instantanément avec l'oxygène (*fig.* 6). Le composé formé se désorbe plus rapidement que ce gaz.

Il avait déjà été démontré que la libération de l'oxygène chimisorbé était due à la capture des trous [1]. On peut supposer que le processus à l'origine des résultats rapportés sur la figure 6 correspond à la photodésorption d'eau oxygénée, hypothèse qui infirmerait le mécanisme proposé

I et I' vide

II puis III $O_2$ puis $H_2O$

II' puis III' $H_2O$ puis $O_2$



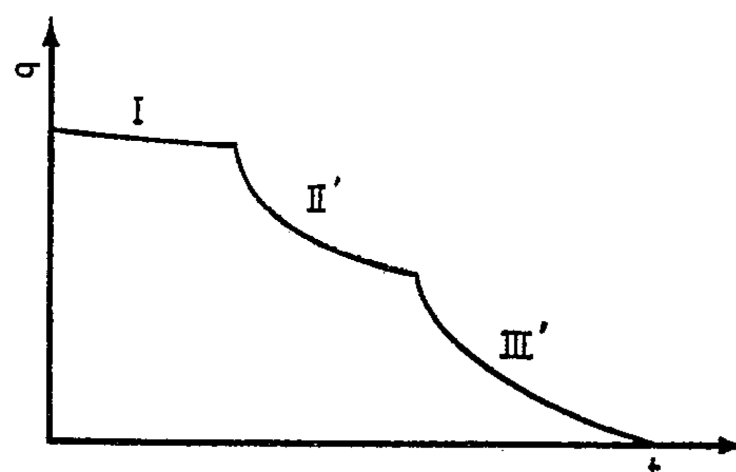
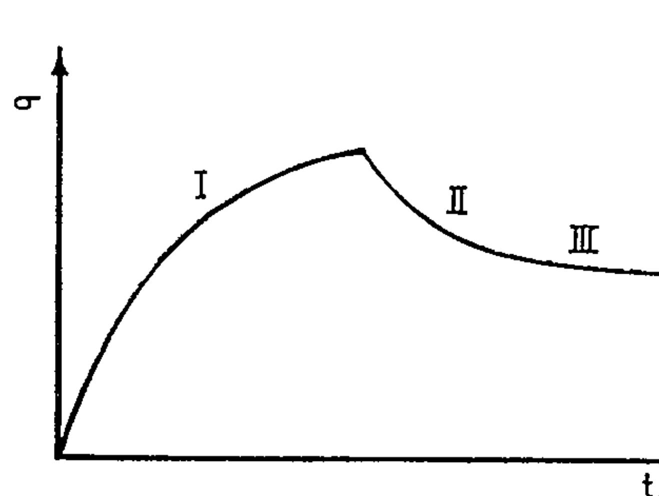




Fig.3 ← A l'obscurité → Fig.4



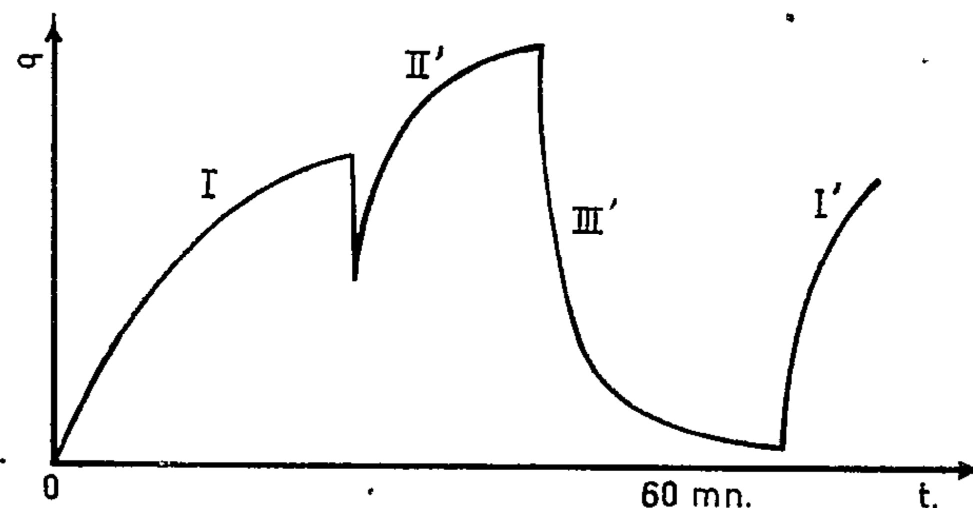




Fig.5 ← sous illumination → Fig.6

Conductivité en fonction du temps pour diverses atmosphères

par M. G. Schwab [4]. Les expériences suivantes plaident en faveur d'une telle photodésorption :

1° *Formation de* $H_2O_2$ *par illumination d'échantillons de* ZnO *en phase gazeuse* ($O_2$ *et vapeur d'eau*). — L'illumination au moyen d'un arc BT/b. p. d'une naccelle contenant ZnO se termine par une distillation sous vide permettant de récupérer la vapeur d'eau.

L'eau recueillie est analysée et la méthode spectrophotométrique utilisant le réactif au sulfate de titane permet de déceler et de doser $H_2O_2$.

La formation de $H_2O_2$ est sensiblement proportionnelle à la durée de l'illumination en présence d'oxygène et de vapeur d'eau.

2° *Formation de* $H_2O_2$ *par photodésorption d'échantillons de* ZnO *en phase aqueuse désoxygénée par action du vide à l'obscurité.* — On utilise des échan-

tillons de ZnO préalablement « nettoyés » par action du vide et de la lumière puis ayant chimisorbé $O_2$.

Selon les expériences on a utilisé 35 ou 50 g de poudre ainsi préparée.

Placés en ballons, ces échantillons sont mélangés à de l'eau, sont soumis à l'agitation magnétique, puis dégazés à l'obscurité. Pour cela on procède à leur congélation sous vide dynamique, puis à leur décongélation sous vide statique. On renouvelle ces opérations plusieurs fois sous une pression de $10^{-5}$ mm Hg. Lorsque le dégazage est effectif, c'est-à-dire que l'oxygène physicosorbé est chassé, on illumine pendant 2 h les échantillons soumis à l'agitation magnétique. Ensuite, on filtre la suspension. Le filtrat contient de l'eau oxygénée ($10^{-4}$ M dans nos conditions d'expériences).

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) Actuellement au Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses.

(2) J. M. THUILLIER, *Thèse*, Paris, 1957.

(3) P. AIGRAIN et C. DUGAS, *Z. Elektrochem.*, 56, 1952, p. 363.

(4) G. M. SCHWAB, *Proc. of the Internat. Congress on Catalysis*, 1956, Academy Press, New-York, 1957.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure,*
*Section technique des Services de Santé des Armées.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la possibilité de mettre en évidence la cohérence de phase dans la diffusion de résonance des rayons γ par des noyaux atomiques.* Note de M. **Alfred Kastler**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Lorsque la diffusion de résonance des rayons γ par des noyaux atomiques d'un réseau se fait sans recul du noyau, la cohérence des radiations diffusées doit se manifester par une répartition d'intensité analogue à celle de la diffraction des rayons X par les électrons d'un cristal.

La découverte faite par Mössbauer (1) que des rayons γ de faible énergie peuvent être émis ou absorbés par des noyaux situés dans un réseau cristallin sans perte d'énergie due au recul du noyau, a soulevé un intérêt considérable. La finesse extraordinaire des rayons γ obtenus dans ces conditions permet d'aborder des investigations nouvelles : L'étude de la largeur de raie par analyse cinétique grâce à l'effet Doppler, l'étude par ce même procédé de la structure Zeeman et de la structure hyperfine de la raie, la mise en évidence par une expérience de laboratoire de l'effet Einstein, c'est-à-dire de la différence de fréquence entre deux étalons identiques liée à la différence de potentiel gravifique (2). D'autres études, confinées jusqu'à présent au domaine optique vont pouvoir être étendues au domaine des rayons γ. Citons à titre d'exemples les mesures de variation de fréquence dans la diffusion des ondes électromagnétiques par les ondes d'agitation thermique (effet Brillouin), les études des effets de polarisation et d'anisotropie spatiale des radiations de résonance lorsque émetteur et absorbant sont soumis à des champs magnétiques de directions variées (3), enfin les applications des méthodes optiques de spectroscopie des radiofréquences (4).

Une autre question intéressante va pouvoir recevoir maintenant une réponse expérimentale, celle de savoir si les radiations de résonance électromagnétiques diffusées par des centres résonnants présentent des effets de cohérence de phase. Une telle cohérence a été explicitement admise par Weisskopf (5). Si la radiation de résonance diffusée est totalement incohérente, sa répartition spatiale doit être continue et conforme aux relations de corrélation angulaire qui ne font entrer en jeu que le caractère multipolaire de la transition spectrale et les nombres de spin des niveaux qui bordent la transition. Si, au contraire, la radiation diffusée est partiellement cohérente, comme on peut le supposer pour la composante Zeeman qui ramène le noyau au niveau magnétique initial, il faut s'attendre à observer des effets d'interférence. Une diffraction sélective doit se faire dans les directions de von Laue-Bragg, ou dans celles des anneaux de Debye-Scherrer, suivant que la matière diffusante est mono- ou polycristalline.

Dans le domaine optique, lorsqu'il y a diffusion résonnante de la lumière par les atomes d'une vapeur sous faible densité, la lumière diffusée ne présente pas de caractères de cohérence. Dans ce cas, l'irrégularité des positions des centres diffusants et les fluctuations de densité masquent complètement la cohérence (si elle existe) de l'acte de diffusion élémentaire (tout comme l'irrégularité des mouvements de translation de ces centres masque la finesse « naturelle » de la raie). L'apparition, aux fortes densités de vapeur, d'une réflexion régulière sur la face d'entrée de la vapeur ([6]) révèle la cohérence.

Dans le cas de la diffusion résonnante de rayons $\gamma$ par des noyaux, le caractère quantique du phénomène est prédominant. Ce caractère n'exclut pas les propriétés de cohérence. Dans le cas de la diffusion de photons $\gamma$ par les noyaux d'un réseau, le noyau diffusant devient identifiable lorsqu'il recule (par exemple, il peut quitter un nœud du réseau pour se mettre en position interstitielle). Dans ce cas, la faculté d'interférence du photon diffusé se trouve détruite. Mais lorsqu'il n'y a pas de recul nucléaire, lorsque c'est le réseau tout entier qui encaisse la quantité de mouvement du recul, le noyau diffusant n'est pas identifiable. Dans ce cas, la cohérence de phase du rayonnement liée à l'arrangement spatial périodique des centres diffusants doit se manifester.

Il faut remarquer que la cohérence n'est que difficilement observable lorsque les noyaux diffusants sont ceux d'un isotope irrégulièrement répartis dans un mélange isotopique. L'observation de la cohérence parfaite nécessite un arrangement spatial régulier des noyaux diffusants, donc l'emploi d'un cristal formé d'un isotope pur ou fortement concentré. Lorsqu'on ajoute à cet isotope actif des proportions croissantes d'isotopes inactifs dans le réseau, l'intensité des raies de diffraction diminue au profit du fond continu incohérent et le contraste se trouve affaibli.

Il faut pouvoir distinguer la diffusion de résonance nucléaire cohérente de la diffusion normale, également cohérente, par les électrons des atomes du réseau. Dans le cas de $^{57}$Fe, ce dernier phénomène est d'ailleurs d'intensité négligeable ([7]). Les deux effets sont séparables en comparant l'intensité diffusée avec une source immobile et une source mobile. Le mouvement de la source permet de supprimer la résonance nucléaire, il ne modifie pas l'intensité de la diffusion des rayons $\gamma$ par les électrons. Il est à prévoir que la diffraction nucléaire donne des raies de diffraction beaucoup plus fines que la diffraction électronique à cause de la grande finesse spectrale des radiations de résonance nucléaire. La localisation précise des noyaux dans le réseau donne lieu à des caractères particuliers : les franges d'interférence d'ordres élevés doivent être intenses.

Il faut noter qu'un cristal émetteur de substance-fille ($^{57}$Fe) contenant des noyaux émetteurs de substance-mère ($^{57}$Co) donne lieu au phénomène d'autodiffusion dont la cohérence peut se manifester par des lignes de Kossel ([8]).

(1) R. J. Mössbauer, *Z. Physik*, 151, 1958, p. 124; *Naturwissenschaften*, 45, 1958, p. 538; *Z. Naturforschung*, 14 *a*, 1959, p. 538.

(2) Craig, Dash, Mc Guire, Nagle et Reiswig, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 1959, p. 221; Lee, Meyer-Schutzmeister, Schiffer et Vincent, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 1959, p. 223; R. V. Pound et G. A. Rebka, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 1959, p. 439 et 554; J. P. Schiffer et W. Marshall, *Physik. Rev. Lett.*, 3, 1959, p. 556.

(3) A. C. Mitchell et M. W. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge, University Press, 1934; P. Pringsheim, *Fluorescence and Phosphorescence*, Interscience, 1949.

(4) A. Kastler, *Nuovo Cimento*, 6, 1957, Supplemento nº 3, p. 1148.

(5) V. Weisskopf, *Ann. Phys.*, 9, 1939, p. 23 (*voir* particulièrement p. 25-26).

(6) R. W. Wood, *Physical Optics*, Mac Millan, New-York, 3e éd., 1934, p. 534; J. L. Cojan, *Thèse*, Paris, 1953, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 385.

(7) S. S. Hanna et coll., *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 28.

(8) W. Kossel et H. Voges, *Ann. Physik*, 23, 1935, p. 677.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure du temps de relaxation spin-milieu* $T_1$ *du* $^{63}$Cu *en fonction de la température.* Note (*) de M. **Bernard Carcenac de Torné**, transmise par M. Louis Néel.

Dans le but d'effectuer des mesures de la relaxation spin-réseau $T_1$ de métaux, un appareillage d'échos de spins a été construit. L'objet de cette Note est de discuter la précision des mesures en fonction des précautions prises et de donner des premiers résultats de l'étude du $^{63}$Cu en fonction de la température.

*Dispositif expérimental.* — Nous utilisons une variante de la méthode de Hahn (1) comportant deux impulsions successives, dites de $\pi/2$, du champ H. F. $H_1$ à la fréquence $\omega_0 = \gamma H_0$, séparées par un intervalle de temps $\tau$. Les circuits sont classiques (2). Cependant, pour obtenir une bonne précision nous avons pris un certain nombre de précautions qui se résument ainsi :

1° Les impulsions radioélectriques sont d'amplitude et de durée aussi constantes que possible :

$$\frac{\Delta \text{Amp}}{\text{Amp}} < 5\ \% \quad \text{pour } t = 30\ \mu\text{s}; \qquad \frac{\Delta \text{Amp}}{\text{Amp}} < 0,2\ \% \quad \text{pour } t = 100\ \mu\text{s}.$$

Le « jitter » des fronts est inférieur à 1/20$^{e}$ de microseconde ce qui fixe $\Delta\theta/\theta < 1\ \%$.

2° La fréquence d'émission $\omega_0$, et le champ $H_0$ sont stables à mieux de $10^{-5}$ près en valeur relative.

3° La puissance de l'émetteur (350 W crête) et des bobinages de petit volume (1 cm$^3$) autorisent des champs tournants $H_1$ de forte intensité (35-40 Oe), donc des durées d'impulsion $\theta_1 = \pi/4\gamma H_1 \ll T_2$. Grâce à cette condition il y a peu de dispersion angulaire des moments magnétiques élémentaires.

4° La tête émission-réception est dérivée du modèle de Bloch. Elle respecte un bon découplage électrique entre les deux bobinages. Le champ $H_1$ n'est pas diminué par la présence du récepteur.

5° Un circuit de commutation « émetteur-tête » abrège au maximum les fronts des impulsions et atténue les résidus de composantes à $\omega_0$ qui affecteraient le signal en bruit et grandeur.

6° Le bobinage d'émission est un ensemble de Helmholtz. $H_1$ est homogène à mieux de 1 % à l'intérieur de l'échantillon. L'erreur en résultant est infime.

7° L'échantillon est un assemblage de feuilles alternées de cuivre et papier pour réduire les courants de Foucault. Le Q des bobinages n'est que peu affecté par la présence du cuivre. A même Q ce procédé maintient un coefficient de remplissage supérieur à celui obtenu par l'usage d'une poudre.

8° De plus, la qualité du cuivre en feuilles utilisé a été vérifiée spectro-

scopiquement et les impuretés dominantes sont toutes inférieures à $10^{-6}$.

9° L'épaisseur des lamelles, 10 μ, a été choisie inférieure à la moitié de l'épaisseur de peau à 10 MHz afin que déphasage et atténuation du champ magnétique H. F. au sein du métal restent négligeables.

10° Un récepteur à large bande passante, 3 MHz à — 3 dB, des circuits surcouplés fortement amortis, contribuent à l'obtention d'un signal de qualité immédiatement après les impulsions. Les circuits de la tête, amortis pendant les régimes impulsifs, permettent la désaturation de l'ensemble en quelques microsecondes.

11° Un déblocage du whenelt de l'oscillographe se produit après les impulsions, pendant la durée du signal. On évite ainsi l'éblouissement des clichés.

Ceux-ci doivent leur précision à la grandeur de l'écran (18 cm), sa rémanence et son fin spot bleu.

12° Enfin, un double élément de test est composé :

*a.* d'un générateur de tops étalonné en fréquence ($\Delta f/f < 0{,}2\ \%$) qui débloque le whenelt (test du balayage H);

*b.* d'un simulateur de détection, en tensions préréglées (étalonnage vertical). Il permet, par l'intermédiaire d'une « grille-test », de s'affranchir à mieux de 2 % de la non-linéarité de l'ensemble électronique.

13° Les relevés graphiques tiennent compte de la valeur moyenne des signaux afin de minimiser l'effet du bruit cependant petit (— 26 dB à 293° K) et les variations de $\theta$.

14° La répétition à intervalles suffisamment longs ($\geqslant 4\ T_1$) des séquences d'impulsions permet un retour total à l'équilibre thermodynamique après chacune d'elles.

D'après toutes ces données nous pouvons évaluer la précision finale des mesures de $T_1$ à 2,5-3 %.

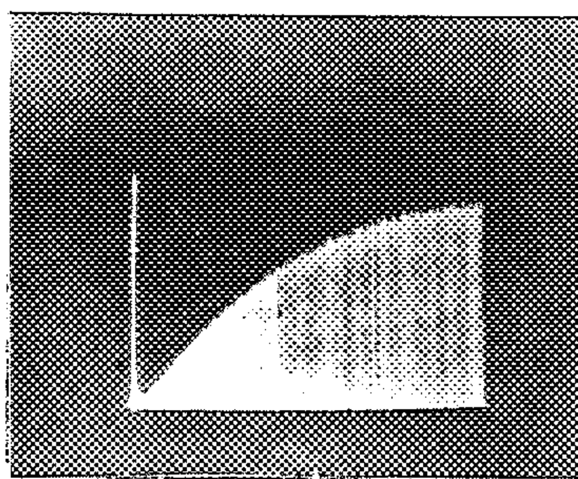


Fig. 1. — Enregistrement des signaux $V_2(t)$ à température ordinaire. L'enveloppe est une exponentielle de paramètre $T_1$.

*Résultats.* — Nos premières mesures ont porté sur le $T_1$ de l'isotope 63 du cuivre pour des températures allant de l'ambiante à quelques degrés Kelvin.

Elles vérifient bien la loi de Korringa (*fig.* 2) :

$$T_1 T = \mathcal{C}, \quad \text{avec} \quad \mathcal{C} = 1,28 \pm 0,03 \quad \text{s.degré.}$$

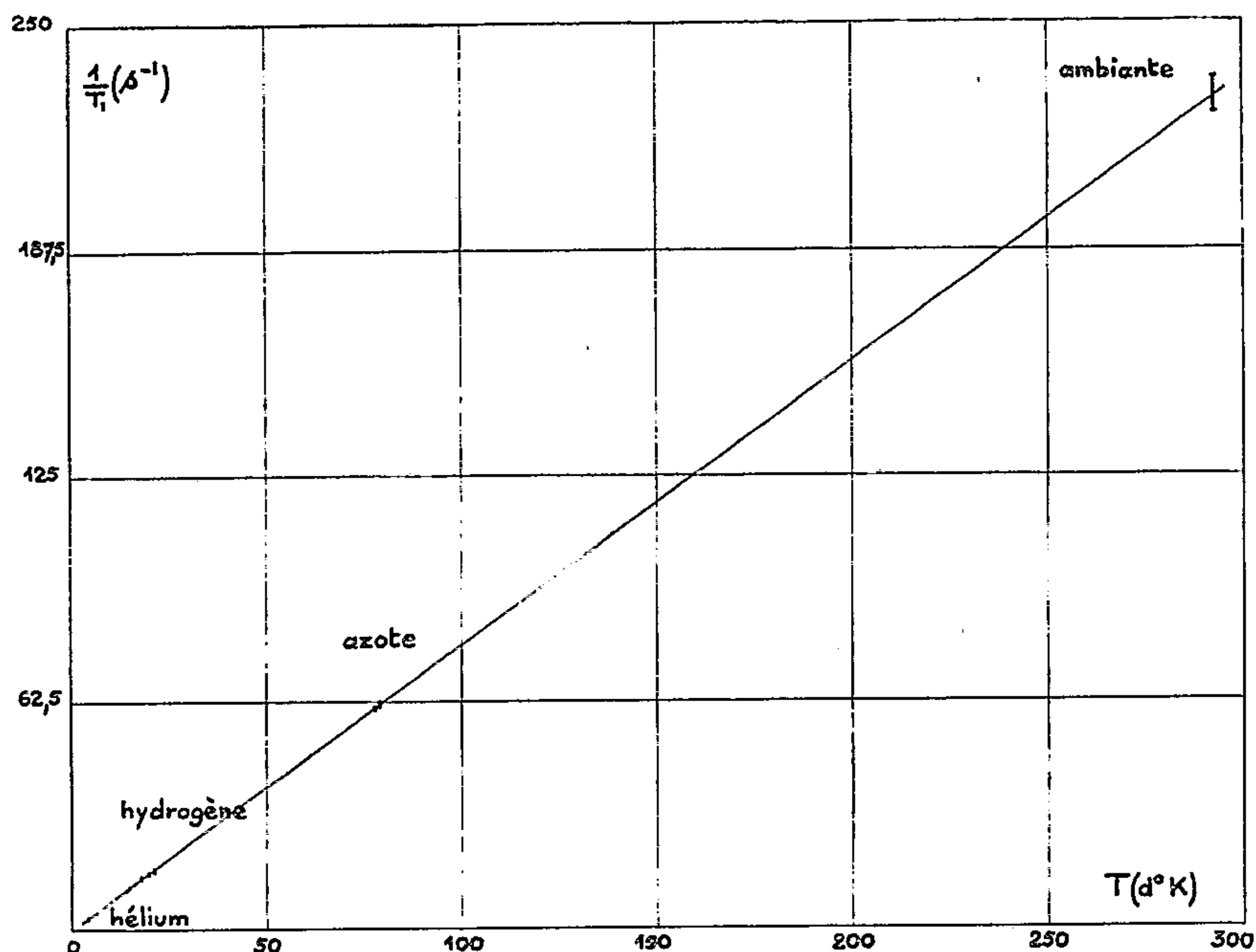



Fig. 2. — Inverse du temps de relaxation $T_1$ en fonction de la température T.

Nous noterons toutefois qu'il semble que cette valeur diminue légèrement vers les basses températures, ce qui se traduit sur le graphique par une ordonnée non nulle à l'origine. Malheureusement, la précision des mesures, quoique excellente, ainsi que l'impossibilité matérielle de « descendre » en dessous de 2° K nous interdit momentanément de l'affirmer.

La valeur trouvée, 4,3 ms à température ordinaire, est légèrement supérieure à celle prévue par Pines [3], 4 ms et notablement plus grande que celle obtenue par saturation, $3 \pm 0,6$ ms dans les mêmes conditions.

(*) Séance du 11 janvier 1960.

(1) E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 580.
(2) T. P. Das et E. L. Hahn dans *Solid State Physics*, suppl. 1, 1958, Academic Press.
(3) D. Pines dans *Solid State Physics*, 1, 1955, p. 367.
(4) A. G. Redfield, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1787.

*(Laboratoire de Résonance magnétique, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la fréquence sur la semi-conductibilité du bioxyde de manganèse additionné de thorium.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Chevillot** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

On examine l'influence de l'addition d'ions $Th^{4+}$ au réseau de $MnO_2$ sur les variations de la résistivité en fonction de la fréquence appliquée. On compare les isothermes de résistivité ainsi obtenues à celles de $MnO_2.\beta$ additionné de $Li^+$. Dans ces différents cas, les allures de variation de l'énergie d'activation en fonction de la fréquence sont très variables.

Nous avons appliqué à des bioxydes de manganèse additionnés d'ions $Th^{4+}$ l'étude effectuée ([1]) dans le cas de l'addition de $Li^+$. Plusieurs facteurs accentuent ici les résultats expérimentaux obtenus dans le cas du lithium.

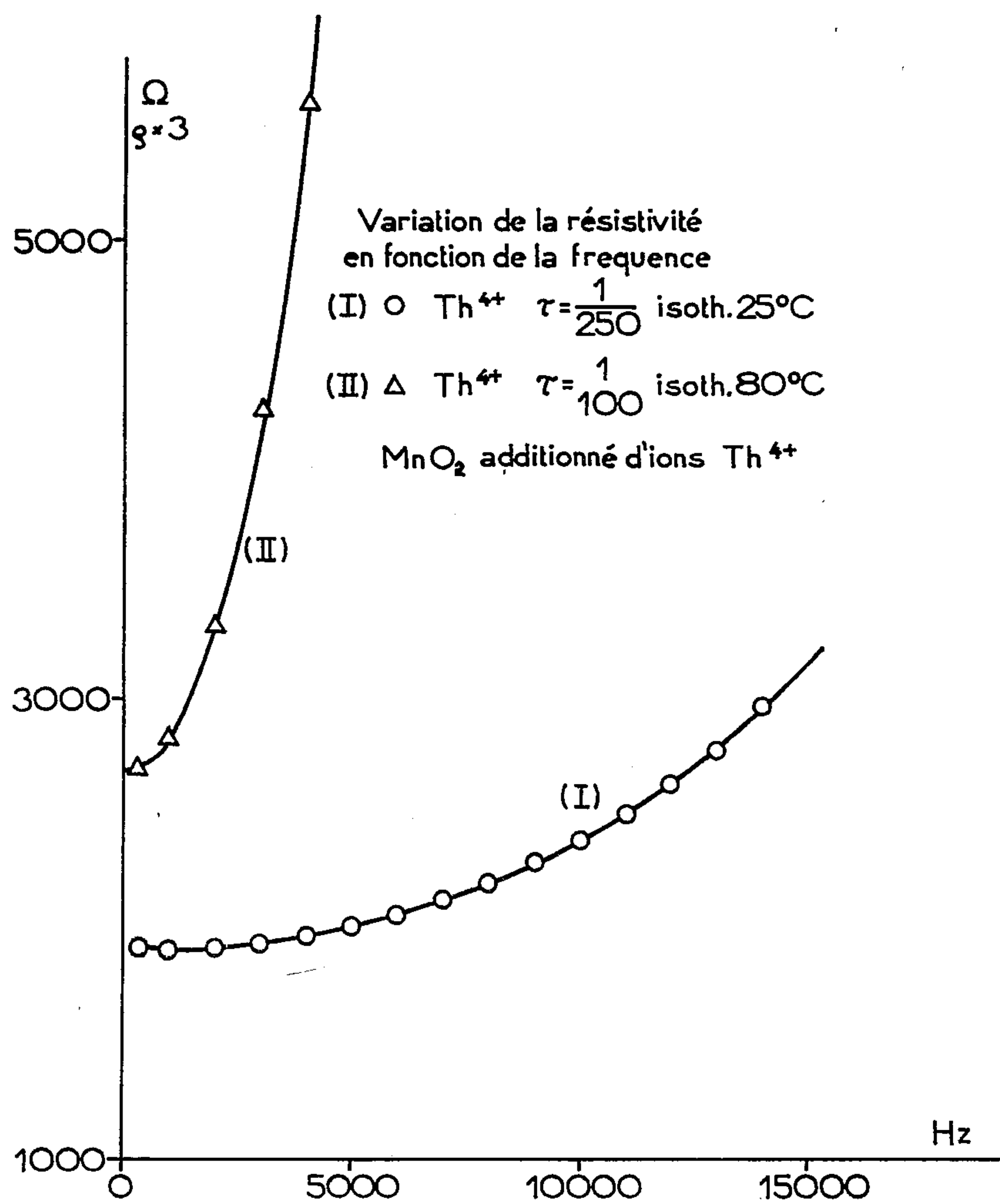



Fig. 1.

Le plus important d'entre eux est la variation de structure qu'entraîne l'introduction de l'ion thorium dans le réseau de $MnO_2$. La structure de départ $MnO_2.\beta$ n'est pas altérée jusqu'à la valeur $\tau = 1/500$ du rapport du nombre d'atomes de thorium ionisés à celui des atomes de manganèse. Quand cette proportion atteint et dépasse la valeur $\tau = 1/250$, la structure $MnO_2.\gamma$ fait son apparition. Celle-ci est complète à partir de $\tau = 1/100$. Cette transformation structurale a une profonde incidence sur les propriétés semi-conductrices des bioxydes ainsi constitués ([2]). La même incidence se retrouve dans l'observation des isothermes de résistivité en fonction de la fréquence appliquée à l'échantillon. On observe ici un comportement analogue à celui obtenu lors de l'introduction d'ions $Li^+$. Il y a une influence rapidement croissante avec une proportion accrue d'éléments étrangers dans le réseau. Dans le cas du thorium, cette influence est encore beaucoup plus accentuée. De même que précédemment, on retrouve une variation d'autant plus marquée, à $\tau$ constant, que la température est plus basse.

La figure 1 montre comment se situe l'isotherme $t = 80^\circ$ C dans le cas du $Th^{4+}$ ($\tau = 1/100$), vis-à-vis de l'isotherme $t = 25^\circ$ C dans le cas du $Li^+$ ($\tau = 1/250$).

Nous avons rassemblé dans le tableau II l'ensemble des résultats concernant les isothermes de résistivité des bioxydes de manganèse additionnés de thorium pour des valeurs de $\tau$ allant de 1/1000 à 1/100. Y figure en points de repère et à titre de comparaison la position de quelques isothermes de $MnO_2.\beta$, $MnO_2.\gamma$ et $MnO_2.\beta$ additionné de $Li^+$ ($\tau = 1/250$).

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Li^+ \frac{1}{250}$ | | | | 25 | 40 50 | 60 70 | |
| $Th^{4+} \frac{1}{100}$ | 80 | | | | | | |
| $Th^{4+} \frac{1}{250}$ | | | | | 25 | 40 50 | 60 70 |
| $Th^{4+} \frac{1}{500}$ | | | | | | 25 40 | 50 70 |
| $Th^{4+} \frac{1}{1000}$ | | | | | | 25 | 40 60 |
| $MnO_2\ \beta$ | | | | | | | 25 |
| $MnO_2\ \gamma$ | | 25 | 40 | 60 | | | |

Grosses influences ←——→ Faibles influences

Tableau 2

L'énergie d'activation W déduite des variations du logarithme de $\rho$, résistivité, en fonction de $1/T$, est également très modifiée par les variations de fréquence du courant appliqué.

Le tableau III montre comment varie W pour des échantillons de $MnO_2.\beta$, $\gamma$, purs, ainsi qu'additionnés de $Li^+$ et $Th^{4+}$.

L'étude plus approfondie des variations de W en fonction de la fréquence, permettra de préciser les allures respectives de ces variations. Signalons

que les variations dans le cas de $MnO_2.\gamma$ sans ion étranger et de $MnO_2.\beta$ additionné de $Li^+$ ($\tau = 1/250$) présentent la même allure, tandis que les fortes teneurs en thorium rendent toutes ces variations beaucoup plus accusées.

TABLEAU III.

*Variations de l'énergie d'activation en fonction de la fréquence.*

| | W (cal) aux diverses fréquences (Hz). | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Variétés de $MnO_2$. | 1000 (Hz). | 5000 (Hz). | 7000 (Hz). | 10000 (Hz). | 14000 (Hz). |
| $\beta$ pur | 3 000 | 3 000 | 3 000 | 3 000 | 3 000 |
| $\gamma$ (*) pur | 5 800 | 5 910 | 6 000 | 6 220 | 6 760 |
| $Li^+ \frac{1}{250}$ ($\beta$) | 4 700 | 4 760 | 4 860 | 5 120 | 5 680 |
| $Li^+ \frac{1}{100}$ ($\beta$) | 5 050 | 5 160 | 5 230 | 6 340 | 8 340 |
| $Th^{4+} \frac{1}{250}$ (**) ($\beta + \gamma$) | 4 400 | 4 450 | 4 500 | 4 700 | 5 100 |
| $Th^{4+} \frac{1}{100}$ (***) ($\gamma$) | 8 000 | 12 000 | 20 000 | .. | — |

(*) W pour $f = 1000$ Hz est sensiblement inférieure aux valeurs précédemment communiquées : la raison en est due à la diversité des bioxydes $\gamma$ qui offrent une large gamme de valeurs de W, et de résistivité.

(**) Ces valeurs correspondent à l'intervalle de température 20-50° C : il y a au-delà accroissement brutal de W.

(***) Ces valeurs correspondent à l'intervalle de température 50-80° C.

D'une part, les conditions expérimentales de ce travail rendent inaccessibles les valeurs de W pour des fréquences supérieures à 7000 Hz; d'autre part, les isothermes de résistivité des bioxydes à forte teneur en $Th^{4+}$ en dessous de 50° sont trop tendues pour mesurer W au-delà de 3000 Hz.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

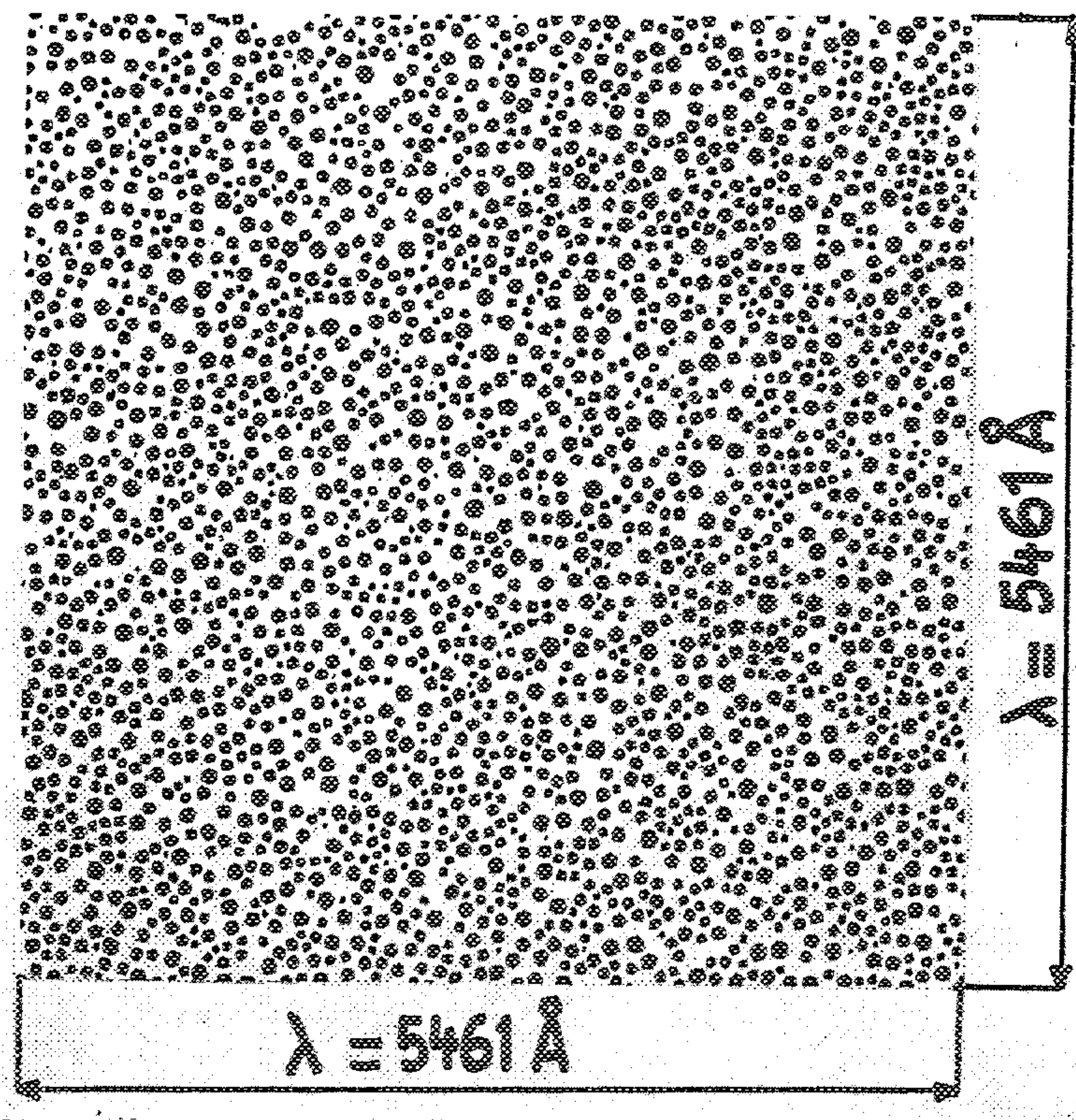
(1) J.-P. CHEVILLOT et J. BRENET, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1869.

(2) J.-P. CHEVILLOT et J. BRENET, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 783.

COUCHES MINCES. — *Étude d'un modèle théorique structural proposé pour représenter une couche métallique très mince.* Note (*) de MM. **Pierre Dumontet** et **Jean-Paul David**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On étudie un modèle théorique structural de couche métallique granulaire très mince et l'on détermine directement les champs réfléchis et transmis par la couche recevant sous incidence normale une onde électromagnétique plane.

La structure discontinue des couches métalliques de très faible épaisseur est un fait expérimental — la microscopie électronique le montre — et le modèle de couche continue et homogène est inacceptable pour de telles couches. Nous nous occupons ici de couches « granulaires », constituées d'îlots métalliques dont les dimensions latérales sont du même ordre de




Photographie au microscope électronique d'une couche d'argent d'épaisseur $e_m = 2{,}9$ mμ.

grandeur que leur épaisseur, et nous nous proposons de déterminer directement les champs réfléchis et transmis par une telle couche, recevant sous incidence normale, une onde électromagnétique plane supposée parallèle au support.

1. *Hypothèses.* — La couche est supposée constituée par des cristallites métalliques :

— ayant la forme d'ellipsoïdes de révolution d'axes $a$ et $b$, l'axe de révolution $a$ étant perpendiculaire au support;

— répartis uniformément sur la surface du support et en grand nombre sur une surface de l'ordre de $\lambda^2$ [la figure donne la photographie au microscope électronique d'une couche d'argent d'épaisseur massique 2,9 m$\mu$, couvrant une surface égale à $\lambda^2$ ($\lambda = 5461$ Å)];

— possédant une constante diélectrique : $\varepsilon_i = \nu_\infty - j\chi_\infty$, $\nu_\infty$ et $\chi_\infty$ étant les constantes optiques du métal à l'état massif.

Ces hypothèses sont celles déjà adoptées par E. David [1].

Sous l'influence de l'onde électromagnétique incidente, les charges électriques se mettent en mouvement et, pour avoir ce qui se passe à grande distance, il faut composer les ondes rayonnées par chaque cristallite avec l'onde réfléchie ou transmise par les parties du support non recouvertes de métal. Cela revient à considérer les cristallites comme des multipôles induits et à ne conserver en première approximation que le rayonnement dipolaire. On suppose que les cristallites sont assez éloignés les uns des autres pour pouvoir négliger leurs interactions.

2. *Expressions du champ rayonné par les cristallites.* — *a.* Un calcul classique conduit au moment dipolaire induit dans un cristallite :

$$\vec{p} = \mathrm{P}(f)\,\vec{\mathrm{E}}\,\mathrm{V}(a, b), \qquad \text{avec} \quad \mathrm{P}(f) = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{1 + \dfrac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} f},$$

où V $(a, b)$ est le volume de l'ellipsoïde considéré, $\varepsilon_0$ la constante diélectrique du vide; $\vec{\mathrm{E}}$ est le champ électrique influençant et $f$ une fonction continue monotone de $b/a$ valant

$$f = \frac{1}{2}\mu_0(\mu_0^2 + 1)\left(\frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg}\mu_0 - \frac{\mu_0}{\mu_0^2 + 1}\right), \qquad \text{avec} \quad \mu_0^2 = \frac{1}{\dfrac{b^2}{a^2} - 1}.$$

*b.* La distribution statistique des grains sur le support est déterminée par la probabilité d'avoir un ellipsoïde dont les paramètres $a$ et $f$ sont fixés à $da$ et $df$ près; soit Q $(a, f)\,da\,df$ cette probabilité.

Le moment dipolaire moyen induit dans l'ensemble des cristallites sera

$$\vec{\mathrm{P}} = \vec{\mathrm{E}} \iint_{a,f} \mathrm{P}(f)\mathrm{V}(a, f)\mathrm{Q}(a, f)\,da\,df = \vec{\mathrm{E}} \int_f \mathrm{G}(f)\mathrm{P}(f)\,df,$$

V $(a, f)$ est le volume de l'ellipsoïde ayant un $a$ et un $f$ donnés et

$$\mathrm{G}(f) = \int_a \mathrm{V}(a, f)\mathrm{Q}(a, f)\,da.$$

G $(f)\,df$ est le volume de métal déposé appartenant à des ellipsoïdes pour lesquels $f$ prend une valeur comprise entre $f$ et $f + df$.

$\int G(f)\,df$ est donc le volume total de métal déposé sur la lame. Si l'on considère seulement 1 cm² de surface de lame, on a alors

$$\int G(f)\,df = e_m,$$

où $e_m$ est l'épaisseur massique.

*c*. Le champ rayonné à une distance $d$ ($d \gg \lambda$) par l'ensemble des cristallites couvrant 1 cm² de support s'écrit, tous calculs faits

$$E_c = -\frac{j\pi n}{\varepsilon_0 \lambda} e^{-2\pi j n \frac{d}{\lambda}} . E \int G(f) P(f)\,df.$$

Le champ influençant E sera $E = E_i(1 \pm r)$ suivant que l'onde incidente arrive côté vide (+) ou côté support (—). $E_i$ est le champ incident et $r = (1 - n_s)/(1 + n_s)$, $n_s$ étant l'indice du support.

3. *Expression du champ rayonné par les parties du support non recouvertes de métal.* — $\tau$ étant la surface occupée par le métal sur le support, la contribution du support sera de la forme

$$E_s = (1 - \tau) E,$$

E étant alors le champ en l'absence de métal.

4. *Expression des champs réfléchis et transmis par une couche granulaire.* — Compte tenu des données précédentes et du passage à l'intersurface vide-support, les amplitudes des champs réfléchis et transmis s'écrivent en prenant l'amplitude du champ incident égal à 1 et en choisissant convenablement l'origine des phases :

$$\mathcal{A} = (1 - \tau) r - \frac{j\pi}{\varepsilon_0 \lambda} (1 + r) \int G(f) P(f)\,df.$$

$$\mathcal{B} = (1 - \tau)(1 + r) - \frac{j\pi}{\varepsilon_0 \lambda} (1 + r)^2 \int G(f) P(f)\,df,$$

$$\mathcal{A}' = - r(1 - \tau) - \frac{j\pi}{\varepsilon_0 \lambda} (1 + r)(1 - r) \int G(f) P(f)\,df.$$

$\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ sont respectivement les amplitudes des champs réfléchis et transmis dans le cas où l'onde incidente est du côté vide, $\mathcal{A}'$ l'amplitude réfléchie lorsque l'onde incidente est du côté support.

Ces expressions permettent, en principe, dès que la distribution statistique des grains sur le support est connue, ce qui détermine la fonction $G(f)$ et le paramètre $\tau$, de calculer $\mathcal{A}$, $\mathcal{A}'$, $\mathcal{B}$, c'est-à-dire les facteurs de réflexion et de transmission $\mathcal{R}$, $\mathcal{R}'$, $\mathcal{T}$ et les variations de phase à la réflexion et à la transmission $\varphi_r$, $\varphi'_r$, $\varphi_t$.

(*) Séance du 11 janvier 1962.

(1) E. DAVID, *Z. Physik*, 114, 1939, p. 389.

ÉLECTROCAPILLARITÉ. — *Sur l'électrode à goutte de mercure utilisée en courant alternatif. Modification de la loi de croissance en relation avec le déplacement du maximum électrocapillaire.* Note (*) de Mme **Denise Laforgue-Kantzer**, présentée par M. Paul Pascal.

La loi d'écoulement du mercure est différente, en régime de polarisation continu ou alternatif de l'électrode à goutte. Conséquences pour la théorie de la polarographie oscillographique. On montre que ce phénomène est lié au déplacement du maximum électrocapillaire.

La théorie de la polarographie admet qu'en première approximation le volume de la goutte de mercure, prise pour électrode, est une fonction linéaire du temps (débit constant). Si $r$ est le rayon moyen de la goutte,

$$r = Kt^{\frac{1}{3}}.$$

Cette relation, déjà maintes fois vérifiée grossièrement, vient d'être récemment confirmée par cinématographie rapide (1), lorsque la goutte est polarisée par un courant continu.

Pour étudier la loi de croissance d'une électrode à gouttes *polarisée alternativement*, nous avons filmé à 440 images/s (2) une goutte de mercure pur dans des conditions de fonctionnement diverses :

Électrolytes : $H_2SO_4$ N; KCl N; $CdSO_4$ N/1000; $H_2SO_4$ N.

Tension sinusoïdale appliquée entre la goutte et l'électrode de référence constituée par le mercure tombé, variable selon les expériences de ± 50 mV à ± 1500 mV.

Tension continue superposée V = 0; V = — 734 mV; V = — 1000 mV selon les cas.

Fréquence du courant alternatif de 40 à 400 c/s.

Nous avons mesuré l'aire S de l'image de la goutte. Dans tous les cas étudiés, la relation S ($t$) (*fig.* 1) *est sensiblement linéaire* avec une faible oscillation périodique autour de la droite moyenne. Les mesures sont évidemment entachées d'erreur due au « flou » de l'image et à la mesure de la surface au planimètre; cette erreur reste inférieure à 5 %.

Pour connaître la surface réelle de la goutte, il faudrait connaître au moins une autre image prise dans un plan perpendiculaire, mais il est toutefois possible d'affirmer que la loi approchée $r = Kt^{1/3}$ est fausse dans tous les cas étudiés où la goutte est polarisée alternativement, et qu'une loi de la forme $r = Kt^{1/2}$ représente la croissance moyenne de la goutte.

Les conséquences de ce résultat expérimental sont importantes pour toutes les mesures faites en courant alternatif sur électrodes à goutte [citons l'expression de la hauteur des pics de polarographie oscillographique (3), la mesure des capacités (4), etc.] qui supposent, implicitement ou non, une surface de goutte proportionnelle à $t^{2/3}$.

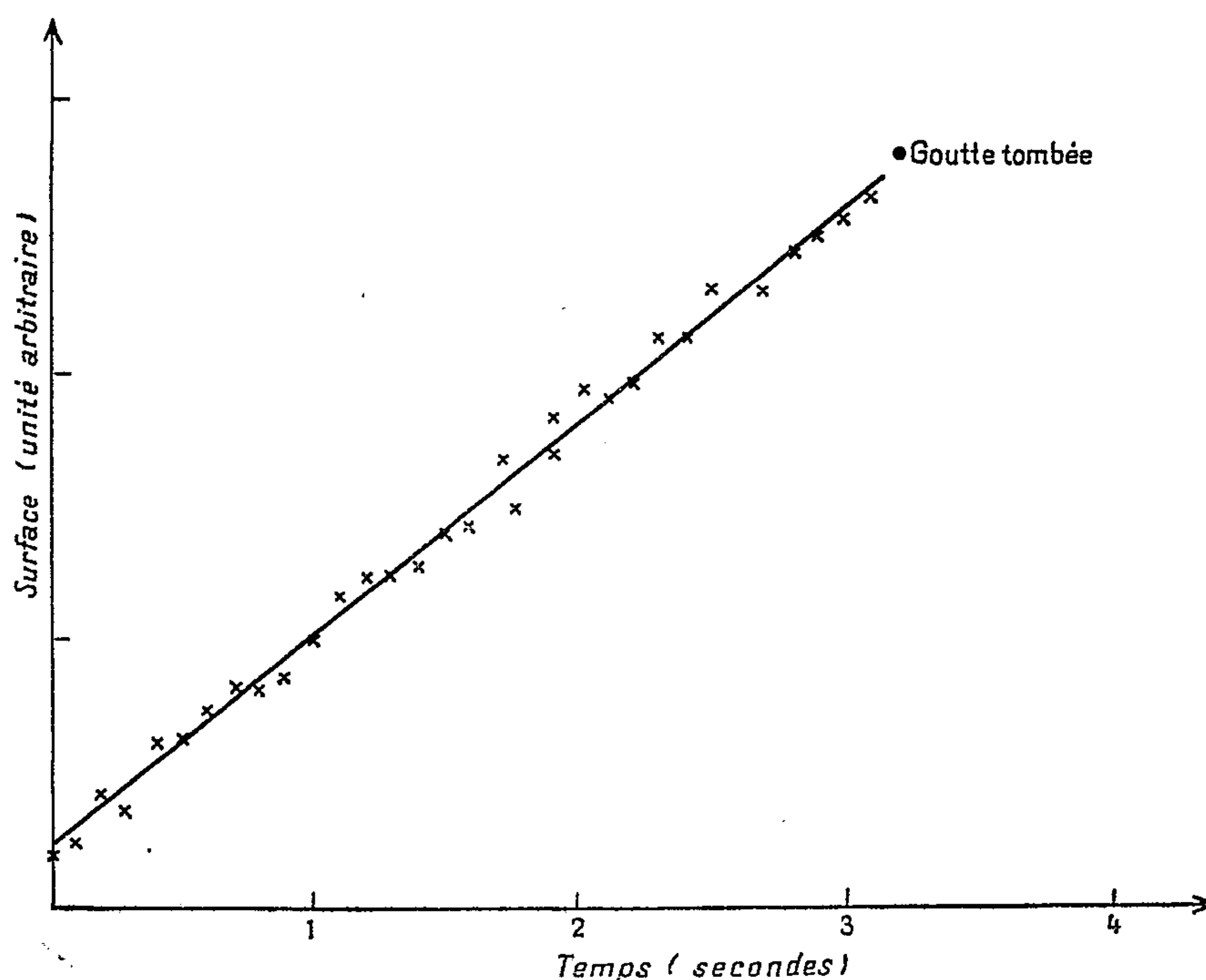
Ce résultat est aisément interprétable. En effet, on sait (5) que le débit $m$

du mercure à l'orifice du capillaire de longueur $l$ est proportionnel à la perte de charge hydrodynamique $\varpi$ dans ce tube :

$$\varpi = \frac{1}{l}\left(P - \frac{2\sigma}{r}\right),$$

avec :

P, pression de la colonne de mercure au-dessus de la goutte;
$\sigma$, tension interfaciale mercure/solution;
$r(t)$, rayon de la goutte à l'instant $t$.




Croissance d'une goutte. S ($t$) [$H_2SO_4$ N; V = ± 100 mV; N = 400 c/s].

A partir de l'instant $t_0$ où la goutte n'est plus un ménisque mais est assimilable à une sphère de rayon $r_0$, on peut exprimer le débit par

$$m = 4\pi r^2 \rho \frac{dr}{dt} = K\left(P - \frac{2\sigma}{r}\right).$$

Par intégration, dans l'hypothèse où la tension interfaciale reste constante, on trouve avec $a = 2\sigma/P$ :

$$(1) \qquad \frac{r^3}{3} + \frac{1}{2} ar^2 + a^2 r + a^3 \log(r - a) - R_0 = K(t - t_0).$$

La loi de croissance de la goutte dépend donc des valeurs relatives de $r$, $\sigma$, et P. Le débit n'est approximativement constant que si la pression est suffisamment grande pour que les termes en $r^2$, $r$ et Log $(r - a)$ soient négligeables devant le terme en $r^3$.

D'autre part, on sait que la tension interfaciale dépend du potentiel de la goutte par la relation électrocapillaire $\sigma = \sigma_0 + K_1 (V - E_m) + K_2 (V - E_m)^2$ où $E_m$ est le potentiel du maximum électrocapillaire supposé constant.

Lorsque la goutte est soumise à une tension sinusoïdale V sin $\omega t$ :

$$\sigma = \sigma_0 + K_1 (V \sin \omega t - E_m) + K_2 (V \sin \omega t - E_m)^2 = A + B \sin \omega t + C \sin^2 \omega t.$$

Si les coefficients A, B, C étaient constants, la variation de $\sigma$ serait périodique et pourvu que $\omega$ soit grand par rapport à la durée de formation d'une goutte, la relation (1) resterait vraie en moyenne pour une tension superficielle « efficace ».

Or l'expérience a montré ([2]) que, contrairement à ce qui a été jusqu'ici admis, au moins dans les conditions étudiées, *la position du maximum électrocapillaire se déplace au cours de la vie d'une goutte :* l'intégration (1) n'est donc plus valable. *La constance du potentiel du maximum électrocapillaire apparaît comme une condition nécessaire à la constance du débit aux pressions élevées.*

Nous avons déjà interprété ([2]) ([6]) son déplacement par une modification de la répartition des ions à chaque alternance du courant (nombre et nature des ions adsorbés : $n_i$; épaisseur de la double couche électrochimique : $e$) et montré que la charge et la capacité de la double couche dans ces conditions doivent aussi être des fonctions du temps par l'intermédiaire de $r$, $n_i$ et $e$. L'équation la plus générale de la courbe électrocapillaire devient

$$\sigma = \sigma_0(r, n_i, e) + f_1(r, n_i, e)\, V + f_2(r, n_i, e)\, V^2.$$

La position du maximum électrocapillaire, donnée par $E_m = -f_1/2f_2$, et le débit du mercure ne dépendent donc que de la structure de la couche double électrochimique à un moment donné.

(*) Séance du 11 janvier 1960.

([1]) A. M. Baticle, *Thèse Doct. Sc Phys.*, Paris, 3 juin 1959, p. 37.

([2]) D. Laforgue-Kantzer, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1166. (Deux erreurs se sont glissées dans cette note : p. 1167, ligne 18 en remontant, il faut lire *poids spécifique* et non *poids* ; même page, ligne 16 en remontant, il faut lire *volume* et non *mg*).

([3]) P. Delahay, *J. Phys. Coll. Chem.*, 53, 1949, p. 1291.

([4]) D. C. Grahame, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 701.

([5]) M. Kolthoff et J. J. Lingane, *Polarography*, Interscience publishers, New York, London, 1952.

([6]) D. Laforgue-Kantzer, Communic. C.I.T.C.E., Vienne, 1959 : *Electrochimica Acta* (sous presse).

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Bellevue*).

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la pénétration de l'hydrogène dans les métaux et en particulier dans le fer.* Note (*) de M. **Ahmad Banège-Nia**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On sait, depuis longtemps, que certains gaz tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et l'oxyde de carbone diffusent à travers certains métaux et alliages. De nombreux chercheurs et en particulier des métallurgistes se sont occupés de ces questions; la pénétration de l'hydrogène, plus importante que celle des autres gaz dans les métaux et spécialement dans le fer, a retenu le plus l'attention des chercheurs.

Il est établi que : les gaz rares ne diffusent à travers les métaux à aucune température; parmi les nombreux métaux déjà étudiés, l'or et le tungstène sont seuls imperméables à l'hydrogène (1), (2).

Pour étudier la pénétration de l'hydrogène dans un métal les auteurs s'y prennent différemment; on peut distinguer les méthodes suivantes :

1° On hydrogène l'échantillon à partir de la phase gazeuse et l'on étudie la perméabilité en fonction de la pression de l'hydrogène et la température du métal.

2° Par attaque prolongée du métal par une solution acide ou basique.

3° Le métal à charger constitue la cathode dans une décharge de Geissler sous l'atmosphère de l'hydrogène.

4° Le procédé le plus rapide et le plus utilisé consiste à introduire l'hydrogène par électrolyse d'une solution acide.

Les différents chercheurs ont trouvé des résultats quantitatifs et qualitatifs parfois contradictoires parce que leurs conditions expérimentales n'étaient pas identiques et qu'ils ne tenaient pas compte de tous les facteurs dont dépend le phénomène. En faisant la synthèse de ce qu'on trouve dans la littérature on dégage les points suivants qui semblent avoir reçu des confirmations expérimentales.

Les grandes quantités d'hydrogène introduit par les trois derniers procédés dans certains métaux ne représentent pas la solubilité du gaz; l'hydrogène s'y trouve à un état de sursaturation (3).

L'état de surface de l'échantillon joue un rôle très important dans la pénétration (4), (5), bien que cette question ne soit pas encore suffisamment étudiée et qu'on ne soit pas d'accord sur le mécanisme par lequel l'état de surface agit. La pureté du métal agit sur la capacité d'absorption; le cas du fer a été étudié par J. Talbot (6), s'il est vrai que le fer pur, dans les mêmes conditions expérimentales, absorbe beaucoup moins d'hydrogène que le fer Armco; on ne peut attribuer seulement à la pureté du fer le fait que par des traitements mécaniques et thermiques appropriés on diminue notablement la quantité de gaz occlus; la structure interne du métal joue également son rôle et à ce sujet les résultats de

Talbot sont intéressants. P. Amiot [7] dans son travail de thèse a mis en évidence le rôle de la structure interne des échantillons hydrogénés.

Certains produits chimiques tels que $Na_2S$ ajoutés aux électrolytes jouent le rôle de catalyseur et exaltent la capacité d'absorption du métal; on ne connaît rien sur le mécanisme d'intervention de ces substances.

L'hydrogène ne diffuse pas à travers le fer aux basses températures (— 185° C) (Guntherschulze et Betz).

Au point de vue physique, il serait intéressant d'étudier les questions suivantes :

*a.* Sous quelle forme l'hydrogène pénètre-t-il à l'intérieur du métal ? l'hydrogène ne pénètre probablement pas à l'état moléculaire, même dans le cas du chargement à partir de la phase gazeuse où une adsorption activée sur la surface du métal précède la diffusion : reste à savoir si, dans le cas du chargement cathodique, l'hydrogène pénètre à l'état de proton ou à l'état atomique ou le cas échéant sous les deux formes ? Si la diffusion de l'hydrogène à partir de la décharge diffère de celle à partir de l'électrolyse, il faudra chercher la cause de cette différence dans la différence de nature d'ion hydrogène dans un tube de décharge et dans les électrolytes.

*b.* La nature de l'hydrogène occlus et le mécanisme de diffusion à l'intérieur du métal. A ce sujet nous pensons que dans le cas de l'hydrogénation cathodique d'un métal, le gaz pénètre indifféremment à l'état protonique ou atomique avec des coefficients différents de diffusion; la réaction $H^+ + e \rightarrow H$ pourrait avoir lieu aussi bien à la surface qu'à l'intérieur du métal; les conditions expérimentales et en particulier l'état de surface modifieraient la proportion des atomes d'hydrogène formés à la surface et à l'intérieur du métal. Le proton et l'atome d'hydrogène diffuseraient avec des coefficients de diffusion différents (les protons ayant un coefficient de diffusion beaucoup plus grand que les atomes) à l'intérieur du réseau cristallin; il y aurait, sur les parois internes des défauts cristallins, la formation de l'hydrogène moléculaire aussi bien à partir des protons qu'à partir des atomes selon le schéma suivant : $H^+ + e \rightarrow H$; $H + H \rightarrow H_2$.

Au fur et à mesure de la formation de l'hydrogène moléculaire la pression du gaz augmenterait dans les défauts et il se trouverait à l'état d'adsorption activée sur les parois intérieures de ces derniers et les atomes d'hydrogène ainsi formés (on sait que dans le cas de l'adsorption activée ce sont les atomes du gaz qui sont arrangés sur la surface adsorbante) diffuseraient de nouveau à travers le réseau cristallin jusqu'à ce qu'ils rencontrent un autre défaut sur leur parcours et le même processus recommencerait ainsi de suite jusqu'à l'arrivée des atomes et des protons (qui ont le privilège de ne pas rencontrer de défaut sur tout leur parcours) sur la surface du métal où ils forment les molécules d'hydrogène qui désorbent. Cette hypothèse rend compte des faits expérimentaux tels que : l'existence de deux coefficients de diffusion distincts dont l'un beaucoup

plus grand que l'autre (celui du proton et celui de l'atome d'hydrogène; apparition de cloques dans toute la masse d'un échantillon de fer soumis à un chargement cathodique qui s'explique par l'existence de pression élevée d'hydrogène moléculaire dans les défauts; enfin l'absence de diffusion d'hydrogène aux basses températures qui serait due au fait que l'adsorption du gaz sur les parois intérieures des défauts est dans ce cas une adsorption physique qui ne donne pas lieu à la diffusion.

(*) Séance du 11 janvier 1960.

(1) RICHARD M. BARRER, *Diffusion in and through solids*, Cambridge University Press.

(2) DONALD P. SMITH, *Hydrogen in metals*, The University of Chicago Press.

(3) G. et E. DARMOIS, *Colloque sur la double couche*, Paris, 1956.

(4) GUNTHERSCHULZE et coll., *Z. Physik.*, 1939, 111, p. 657; 112, p. 648; 114, p. 82.

(5) J. DUFLOT, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 265.

(6) J. TALBOT, *Public. Irsid*, série A, n° 137.

(7) P. AMIOT, *Thèse d'ingénieur-docteur*, Paris, 1956.

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Sur l'estimation de l'enthalpie libre de mélange de certains alliages métalliques liquides ternaires.* Note de MM. **Étienne Bonnier** et **Régis Caboz**, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

Les auteurs calculent l'enthalpie libre de mélange d'un système ternaire, à l'aide de celles des systèmes binaires limites, lorsque l'un de ceux-ci au moins est régulier ou idéal. Application en est faite au système Fe-Mn-Si; les résultats sont confrontés avec ceux d'une précédente estimation.

L'enthalpie libre de mélange $\Delta G$ d'un système ternaire ABC étant une fonction de points, on peut, pour l'évaluer, choisir le processus suivant :

1° Formation de deux alliages binaires $A_xC_y$ et $B_xC_y$ (*fig.* 1, points I et K);

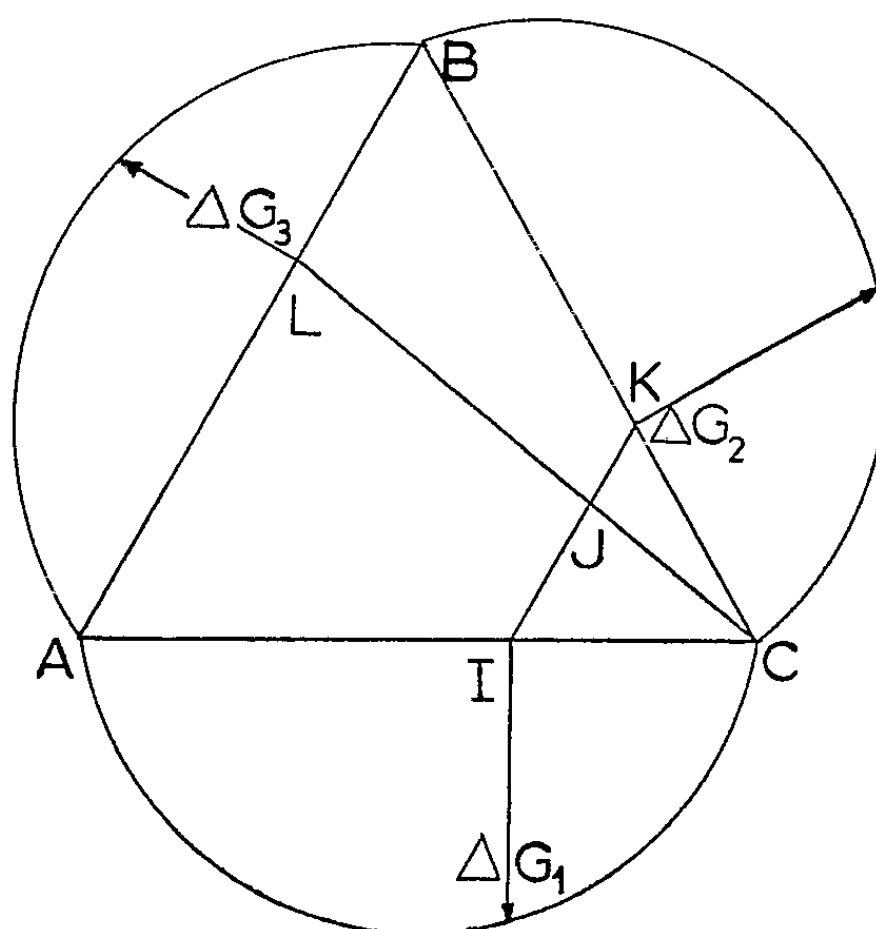



Fig. 1.

2° Mélange de ces derniers pour former l'alliage ternaire (point J).

Ceci s'exprime :

$$\Delta G = N_1 \Delta G_1 + N_2 \Delta G_2 + \Delta G'.$$

Si

$$N_1 = \frac{\overline{JK}}{\overline{IK}} = \frac{N_A}{N_A + N_B}, \qquad N_2 = \frac{\overline{IJ}}{\overline{IK}} = \frac{N_B}{N_A + N_B},$$

$\Delta G_1$ et $\Delta G_2$ sont les enthalpies libres de formation des alliages $A_xC_y$ et $B_xC_y$ et $\Delta G'$ l'enthalpie libre de mélange de ces derniers.

Parmi ces grandeurs, seule $\Delta G'$ est inconnue et sa détermination est généralement impossible. En effet, l'enthalpie libre de formation de

l'alliage J à partir des alliages I et K comporte un terme $\varphi(N_c)$ que seules une détermination expérimentale ou la connaissance d'un modèle d'interaction permettraient de connaître

$$\Delta G' = (1 - N_c)\,\Delta G_3 + \varphi(N_c),$$

$\Delta G_3$ est l'enthalpie libre de formation de l'alliage L à partir de A et B

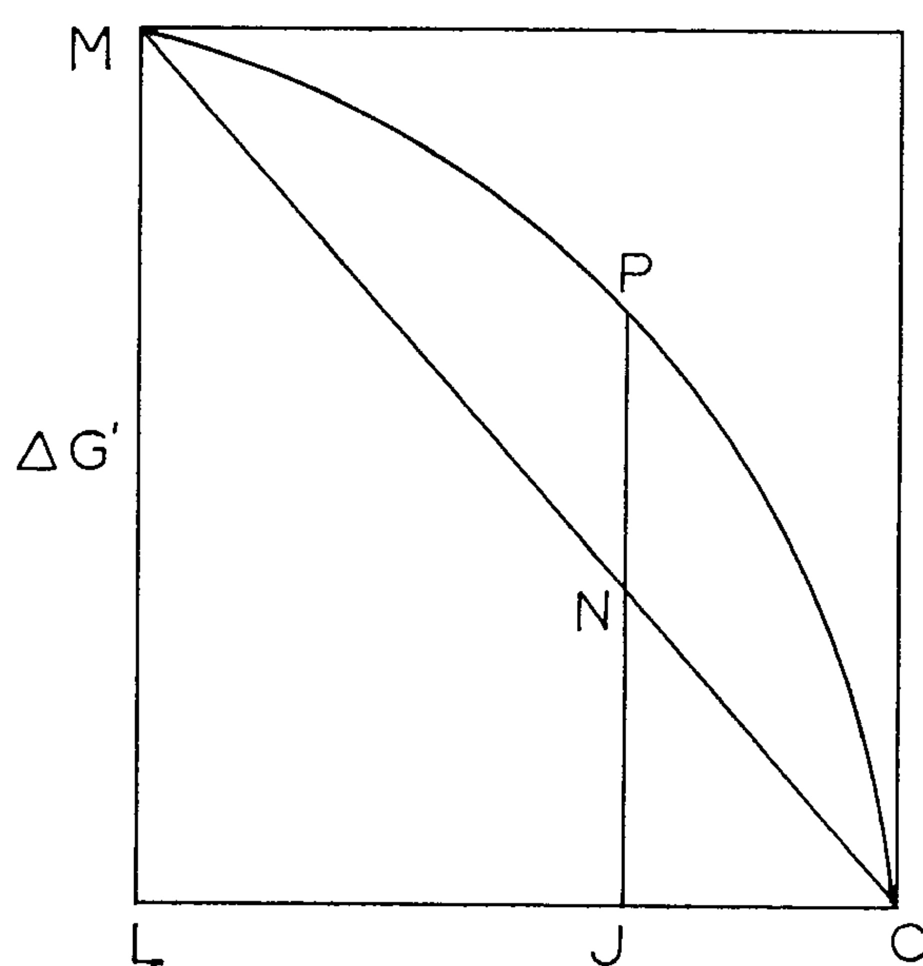



Fig. 2. — Enthalpie libre de formation $\Delta G'$ de l'alliage J à partir des alliages I et K en fonction de la concentration $N_c$.
$LM = \Delta G_3$, $NP = \varphi(N_c)$.

(*fig.* 1), $\varphi(N_c)$ représente la partie inconnue.

$\varphi(N_c)$ n'est identiquement nul que lorsque $A \equiv B$.

Cependant, lorsque A et B ont des propriétés voisines (valence, rayon atomique, etc.) et que la solution AB est idéale ou régulière, on peut admettre en première approximation que $\varphi(N_c) \simeq 0$. L'approximation est d'autant plus satisfaisante que les systèmes binaires AC et BC présentent des affinités intermétalliques plus élevées.

Il vient alors

$$\Delta G' \simeq (1 - N_c)\,\Delta G_3 \qquad \text{et} \qquad \Delta G \simeq N_1\,\Delta G_1 + N_2\,\Delta G_2 + (1 - N_c)\,\Delta G_3.$$

Cette méthode d'estimation est applicable à tout système d'alliage ternaire comportant au moins deux constituants susceptibles de former une solution régulière ou idéale.

Nous l'avons appliquée au système Fe-Mn-Si pour lequel nous avons calculé l'enthalpie libre à 1600° K dans l'état liquide stable ou métastable, grâce aux données concernant Fe-Si [1] et Fe-Mn [2].

Pour le système Mn-Si, nous avons évalué $\Delta H_{Mn\text{-}Si} = 10\,500\, N_{Mn}, N_{Si}$,

par interpolation des données d'enthalpie des siliciures des métaux de transition ([3]) et assimilé $\Delta S^{xs}_{\text{Mn-Si}}$ à $\Delta S^{xs}_{\text{Fe-Si}}$ en raison des similitudes thermodynamiques.

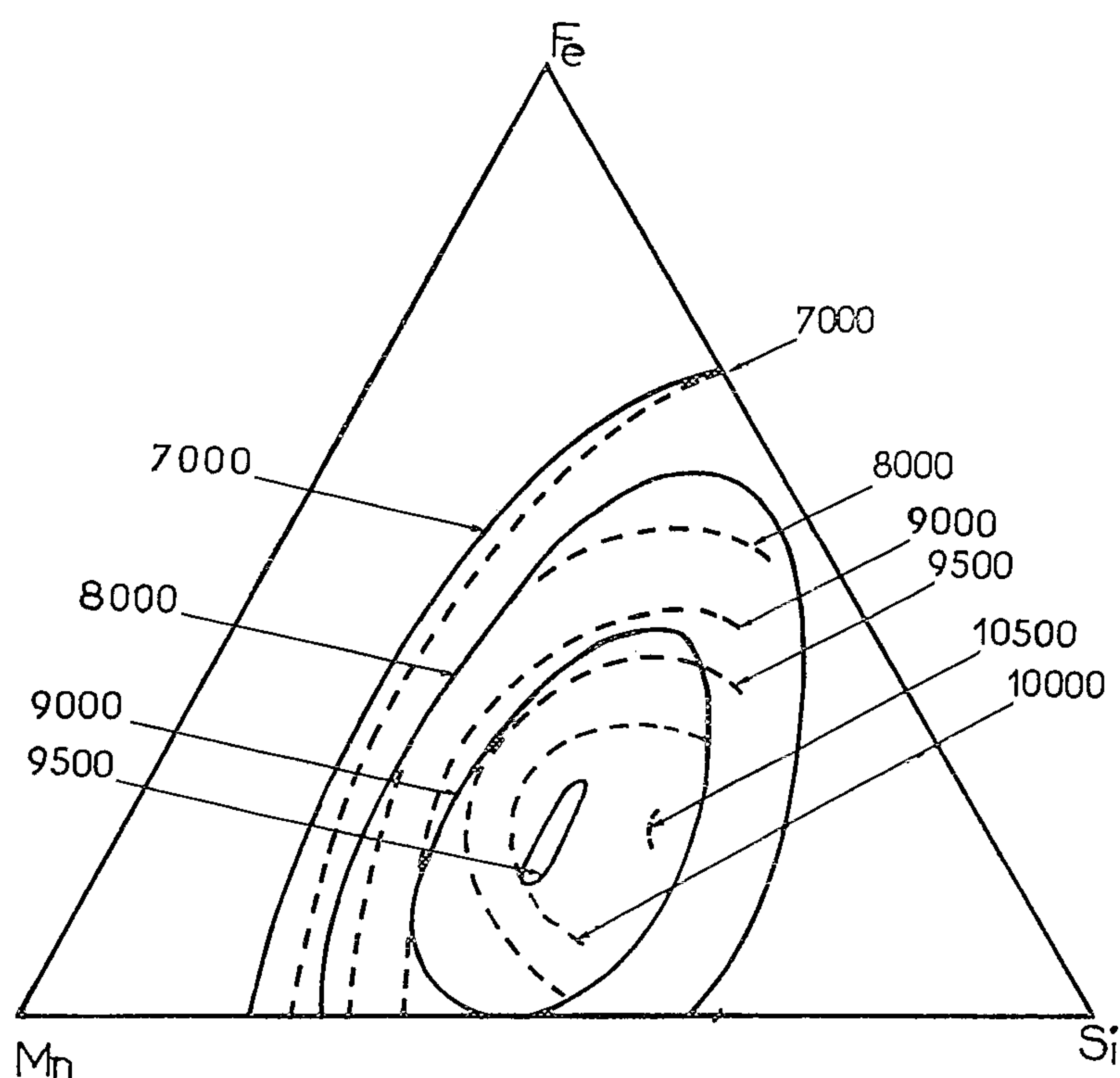



Fig. 3. — Enthalpie libre intégrale de mélange du système Fe-Mn-Si à l'état liquide à 1600° K.
Courbe continue : présent travail.
Courbe discontinue : d'après E. Bonnier ([4]).

Les résultats sont indiqués sur la figure 3 et sont voisins de ceux obtenus déjà par l'un de nous par une autre estimation ([4]) à partir de données différentes concernant le système Mn-Si.

([1]) J. Chipman, J. C. Fulton, N. Gokcen et G. R. Caskey, *Acta Metallurgica*, 2, 1954, p. 439.

([2]) K. Sanbongi et M. Ohtani, *Sci. Repts, Res. Inst. Tôhoku Univ.*, 7, 1955, p. 851.

([3]) F. Durand, Communication privée, E. N. S. d'Électrochimie et d'Électrométallurgie Grenoble.

([4]) E. Bonnier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2617.

*(École Nationale supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Grenoble.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Figures de décoration par des germes d'oxyde obtenus sous bombardement ionique.* Note (*) de M. Pierre Haymann et Mlle Christiane Lecomte, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Le bombardement effectué sur des échantillons d'uranium placés dans une enceinte sous faible pression partielle d'oxygène ($10^{-5}$) par des ions argon de faible énergie, provoque une croissance d'oxyde qui se produit sélectivement sur les défauts du réseau cristallin. Certaines conditions de ce phénomène sont indiquées.

Dans une précédente Note ([1]), nous avions signalé que l'oxydation de l'uranium pendant le bombardement ionique devait modifier la cinétique de l'attaque et l'aspect des figures de corrosion. Depuis, l'étude de l'attaque ionique sur différents métaux inoxydables ou peu oxydables et sur des

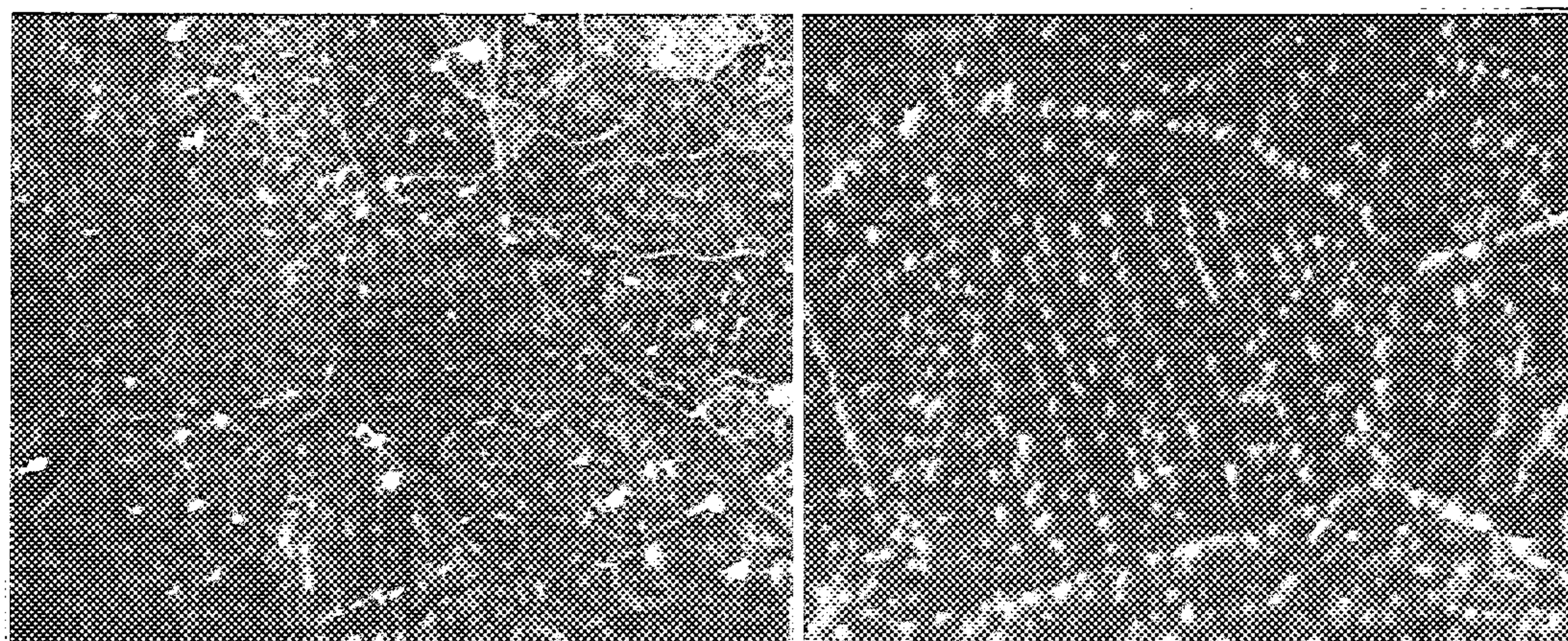


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1 (G × 140). — Temps de bombardement : 3 h 30 mn. V = 15 kV. Densité moyenne : 0,5 μA/mm².

Fig. 2 (G × 560). — Temps de bombardement : 3 h 30 mn. V = 15 kV. Densité moyenne : 0,5 μA/mm². *Zone centrale.*

oxydes cristallisés, nous a confirmé l'importance de cet effet. L'observation au microscope photonique et électronique d'une surface d'uranium nous a montré dans certaines conditions d'attaque ionique une « décoration » des joints de grains, des sous-joints de polygonisation, des joints de macles et des lignes de glissement. Le présent travail rassemble les premières observations que nous avons faites sur cette « décoration ».

Le canon à ions a été décrit par J.-J. Trillat ([1]), ([2]). L'incidence des ions est de 30°, la pression partielle d'oxygène est inférieure à $10^{-5}$ mm Hg. Pendant le bombardement sous ions argon, le canon balaye l'échantillon avec une période de 1 s (vitesse de balayage de la forme $\varphi = A \sin 2\pi t$). L'échantillon tourne dans son plan avec une vitesse angulaire $\omega = 12$ mn/s.

ceci afin d'éviter du point de vue morphologie superficielle, les effets directifs déjà signalés ([1]).

Le potentiel accélérateur est choisi entre 8 et 15 kV.

L'intensité globale au niveau de l'échantillon est environ 20 μA.

Dans ces conditions, la densité ionique moyenne est maximale à la périphérie et minimale au centre.

Les échantillons d'uranium fournis par le Commissariat à l'Énergie atomique, soit sous forme de pastilles, soit sous forme de tôle, ont des teneurs en impuretés différentes. A titre d'indication, nous donnons l'une de ces teneurs obtenues par analyse spectrographique en $10^{-6}$.

| B. | Cr. | Cu. | Fe. | Mn. | Ni. | Si. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,1 | 5 | 30 | 60 | 6 | 75 | 90 |

L'état de surface initial n'intervient pas de façon appréciable.

Nous avons utilisé des échantillons polis électrolytiquement avec ou

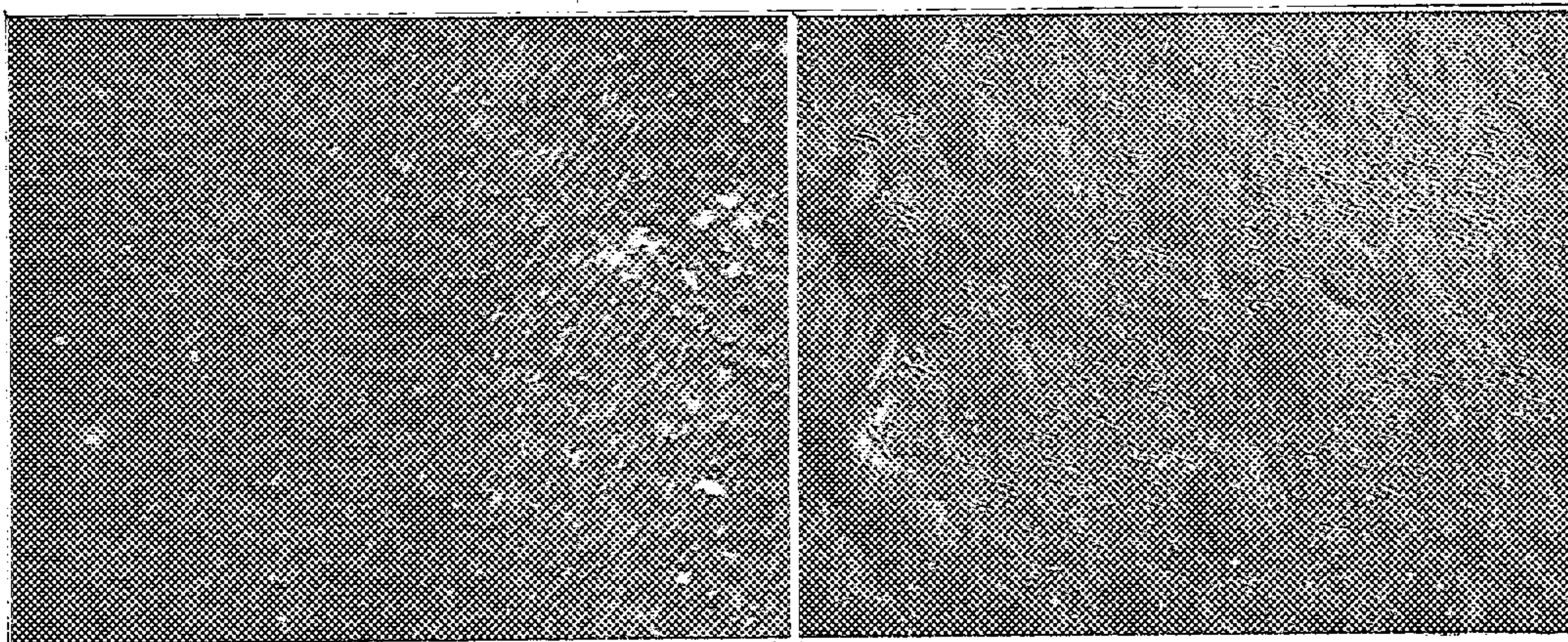


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3 (G × 900). — Temps de bombardement : 3 h 30 mn. V = 15 kV. Densité moyenne : 1 μA/mm². *Zone annulaire.*

Fig. 4 (G × 9 000). — Temps de bombardement : 1 h. V = 8 kV. Densité moyenne : 0,1 μA/mm².

sans teinte d'interférence, des échantillons polis mécaniquement avec polissage final à l'alumine, les temps de bombardement variant alors entre 1 et 4 h. Nous obtenons toujours le même résultat (*fig.* 1).

La densité ionique moyenne intervient, par contre, de manière déterminante. Ainsi, un échantillon de 1 cm² bombardé dans les conditions décrites plus haut présente entre la périphérie et le centre des différences notables (*fig.* 2 et 3). De même, en effectuant un bombardement sous incidence normale sans balayage ou rotation, la zone centrale (à forte densité dans ce cas) ne possède aucune décoration et la zone périphérique de très rares germes.

Cette décoration a donc lieu dans un intervalle de densité ionique assez étroit que nous n'avons pas encore déterminé de façon précise et que nous

situons entre quelques dixièmes de microampères par millimètre carré et quelques microampères par millimètre carré au niveau de l'échantillon.

La nature de l'ion intervient également; en alimentant le canon avec des ions oxygène et azote de l'air, aucun effet n'est observé. Enfin, des alliages d'uranium (uranium-molybdène 8 %) ne présentent aucune décoration.

L'aspect de la surface à fort grossissement ($\times$ 9 000) est indiqué par la figure 4. On constate deux faits importants :

1° les germes ont un aspect géométrique et plus particulièrement une forme carrée;

2° les striations qu'on observe sont la preuve d'une couche continue d'oxyde $UO_2$ et elles sont dues au bombardement ionique ([1]); les germes apparaissent en relief.

Les preuves expérimentales sont actuellement insuffisantes pour donner une explication du processus élémentaire du phénomène. Il est cependant très probable qu'il s'agit d'une croissance d'oxyde $UO_2$ à partir de germes, phénomène à rapprocher des résultats observés par Bardolle sur l'oxyde de fer ([3]).

Un calcul simple montre que le nombre des ions par centimètre carré au niveau de l'échantillon est de l'ordre de $10^{12}$ à $10^{13}$ s, et celui des atomes d'oxygène de $10^{10}$. Le rendement ionique étant supérieur à 1, le processus de décapage concurrence celui de l'oxydation. Son action doit être la résultante, d'une part d'une activation superficielle due aux processus secondaires qui suivent les chocs d'un ion et dont la durée est de l'ordre de $10^{-10}$ s ou inférieure (F. Seitz) ([4]) et, d'autre part, de l'attaque sélective constatée sur des métaux non oxydables et qui doit se produire ici, bien que fortement atténuée par la couche d'oxyde superficielle. Les germes croissent à partir des régions d'énergies superficielles les plus élevées qui sont les points d'émergence de dislocations (joints, sous-joints, lignes de glissement, etc.) comme ceci a déjà pu être constaté dans le cas d'une transformation chimique sous bombardement (J.-J. Trillat et K. Mihama) ([5]). Cette croissance serait orientée, d'où le diagramme fibreux d'$UO_2$ observé, identique à celui déjà obtenu par bombardement sous incidence normale, même avec des ions $O^+$ (C. Sella et J.-J. Trillat) ([6]).

Ce phénomène doit exister également pour des métaux facilement oxydables comme le fer, dans d'autres conditions de pression partielle d'oxygène et d'attaque. Le bombardement ionique constitue une méthode simple pour révéler des surfaces. Nous nous proposons d'étudier les conditions cinétiques de cette décoration.

(*) Séance du 11 janvier 1960.

([1]) P. HAYMANN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2472.

([2]) J.-J. TRILLAT, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 570.

([3]) J. BARDOLLE, *Thèse*, Paris, juillet 1955.

([4]) F. SEITZ et J. S. KOEHLER, *Solid State Physics*, 12, 1956, p. 305.

([5]) J.-J. TRILLAT et K. MIHAMA, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2827.

([6]) C. SELLA et J.-J. TRILLAT, *Rev. Métall.*, 56, n° 2, 1959.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Phénomènes transitoires liés à un changement brusque de température au cours de la déformation plastique de l'acier à chaud.* Note (*) de MM. **Claude Rossard** et **Paul Blain**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les phénomènes transitoires qui précèdent l'état de régime dans un essai à vitesse de déformation et température constante, au cours de la déformation à chaud de l'acier, et qui se retrouvent par un changement brusque de vitesse à température constante, s'observent également par un changement brusque de température à vitesse de déformation constante.

Nous avons déjà signalé l'existence de phénomènes transitoires au cours de la déformation plastique à chaud des aciers ([1]), ([2]). A vitesse de déformation et température fixées, la période transitoire précède l'état de

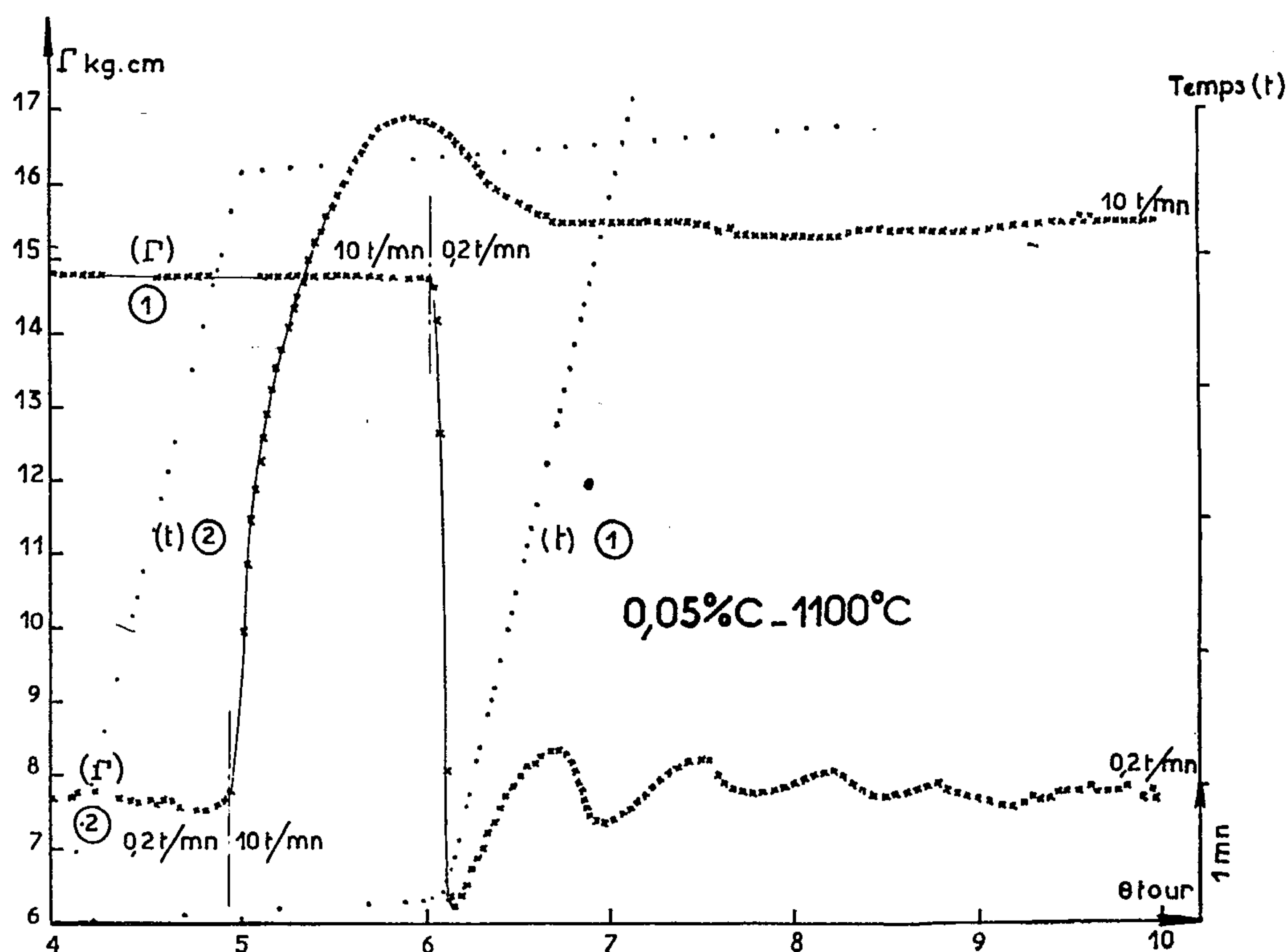



Fig. 1.

régime pour lequel la contrainte ne dépend plus de la déformation. Cette période transitoire se retrouve par un changement brusque de vitesse à température constante et est liée à des modifications de structure ([3]). La figure 1 montre l'effet d'une augmentation et d'une diminution brusque de vitesse à partir d'un état de régime sur le couple nécessaire pour déformer par torsion une éprouvette d'acier extra-doux à 1100°. Il était logique de

penser qu'on devait obtenir ce phénomène par un changement brusque de température à vitesse constante.

Pour réaliser des changements rapides de température en cours de déformation, nous avons opéré par torsion sur éprouvettes de longueur utile 5 mm et de diamètre 6 mm chauffées par haute fréquence. Un tour de déformation est équivalent à 22 % de déformation maximale. L'éprouvette est placée dans un tube de silice transparente dans lequel se fait une circulation d'argon, afin d'éviter toute oxydation nuisible à une mesure

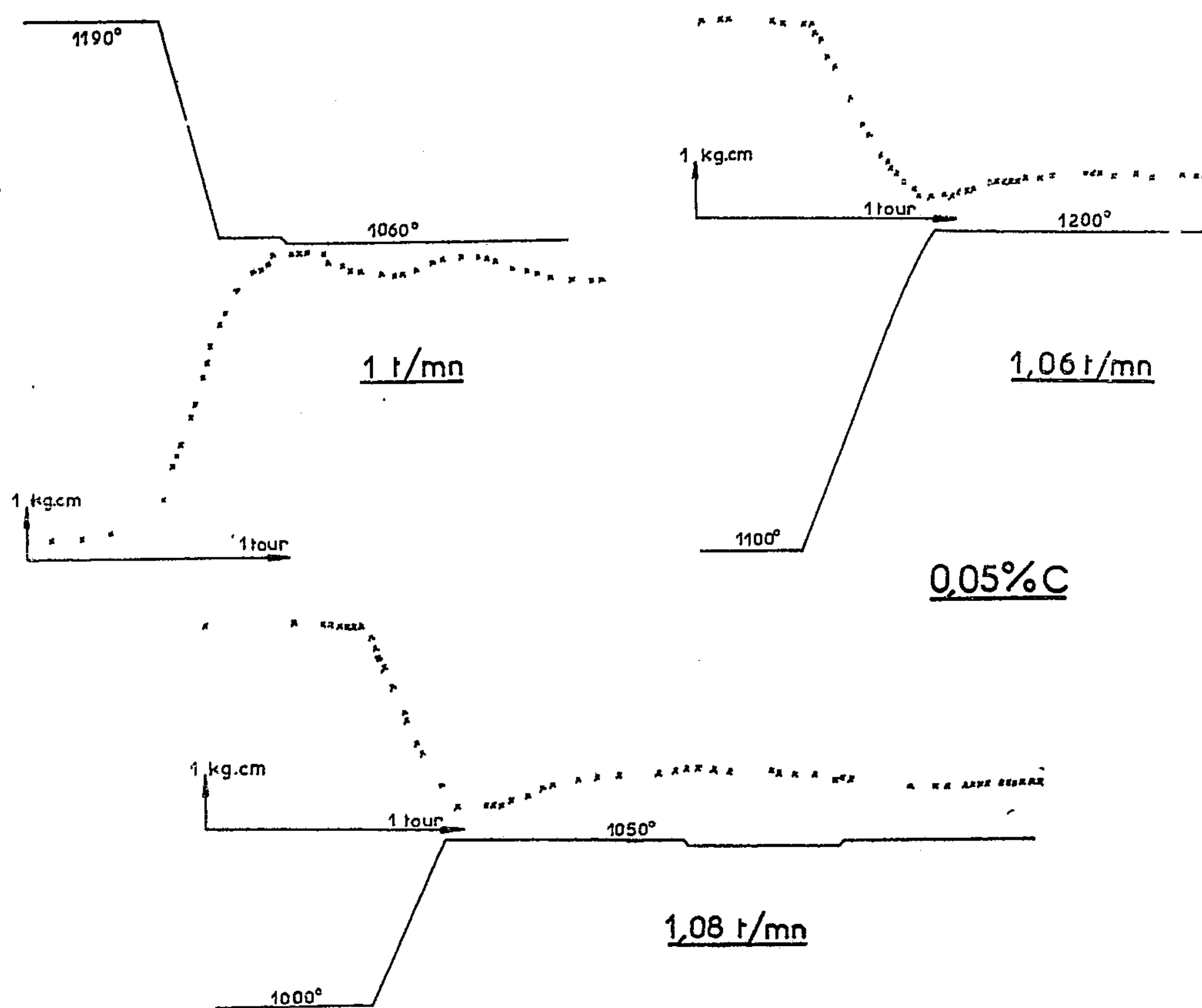



Fig. 2.

correcte de la température. Cette mesure s'effectue par une lunette à radiation totale, à temps de réponse 0,7 s, visant entre les spires de l'enroulement de chauffage.

Pour l'étalonnage des températures, nous avons utilisé une éprouvette tubulaire en laissant toutefois une paroi au milieu de la partie utile. La force électromotrice engendrée par la lunette visant la surface de l'éprouvette à travers le tube de silice était indiquée par un enregistreur potentiomètre électronique du type Speedomax. La température était lue par un pyromètre à disparition de filament visant, dans l'axe de l'éprouvette, la paroi qu'on peut considérer pratiquement comme un corps noir qui constitue le fond

d'une cavité de 130 mm de profondeur se terminant par un diamètre de 3 mm sur une longueur de 30 mm.

Les essais de changement de température ont été effectués sur un acier extra-doux déformé à la vitesse de 1 t/mn. Au cours de la déformation l'éprouvette, ayant initialement le poli de rectification, devient plus ou moins rugueuse suivant la grosseur de grain qui s'établit et qui dépend des conditions de l'essai. Pour une vitesse relativement faible et des températures élevées, cette rugosité peut fausser considérablement les indications de la lunette à radiation totale. Nous avons constaté que l'énergie rayonnée par l'éprouvette augmente lorsque la surface devient rugueuse. La lunette indique donc une augmentation de température alors qu'en réalité, la puissance fournie par le générateur restant constante, la température de l'éprouvette diminue très sensiblement. Un tel phénomène peut conduire à des erreurs de lecture dépassant la centaine de degrés centigrades. Par ailleurs, la baisse de température de l'éprouvette au cours de l'essai est gênante et empêche notamment d'atteindre un état de régime. Pour éviter cet inconvénient, les essais de changement rapide de température ont été effectués sur des éprouvettes préalablement déformées à chaud pour obtenir la rugosité correspondant aux conditions de nos essais.

La figure 2 montre trois exemples de changement rapide de température à partir d'un état de régime, la variation de température figurant à côté de la courbe couple-déformation. Comme pour les changements de vitesse la réponse du couple est immédiate, mais on peut constater que le nouvel état de régime n'est atteint qu'après une période transitoire au cours de laquelle le couple dépend de la déformation. Celui-ci ne se fixe à une valeur constante qu'après un minimum ou un maximum suivant le sens de variation de la température. On peut même observer les oscillations caractéristiques de l'acier extra-doux. Le changement de température ne peut naturellement pas être instantané et demande quelques dizaines de secondes. La position du maximum et surtout du minimum de couple est ainsi quelque peu différente de celle qu'on aurait pour un changement instantané. Comme pour les changements de vitesse, le minimum devrait se trouver, après la perturbation, à une déformation plus faible que le maximum, car pour le grossissement de grain qui accompagne l'augmentation de température on bénéficie d'une libération d'énergie accumulée. On peut d'ailleurs constater que le minimum de couple est atteint sensiblement au moment où la température devient constante, ce qui n'est pas le cas pour le maximum provoqué par une diminution de température.

(*) Séance du 11 janvier 1960.
(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2178.
(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1964.
(3) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2579.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la diffusion uranium-strontium au moyen d'expériences effectuées en système hétérogène.* Note (*) de M. **Yves Adda**, Mlle **Viviane Lévy**, MM. **Zeev Hadari** et **Jean Tournier**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre que l'étude micrographique de la dissolution des précipités riches en strontium dans des alliages uranium-strontium hétérogènes peut conduire à une méthode simple et précise de détermination des coefficients de diffusion du strontium dans l'uranium.

La faible solubilité du strontium dans l'uranium et la très grande nocivité de ses isotopes radioactifs rendent extrêmement délicate toute étude de diffusion en phase homogène; il est possible par contre de déterminer

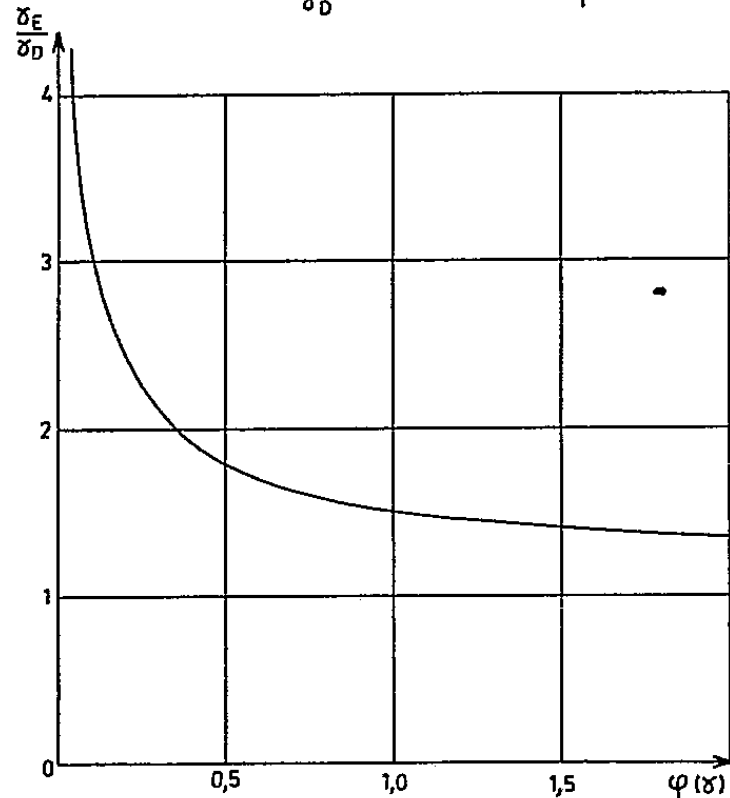



Fig. 1.

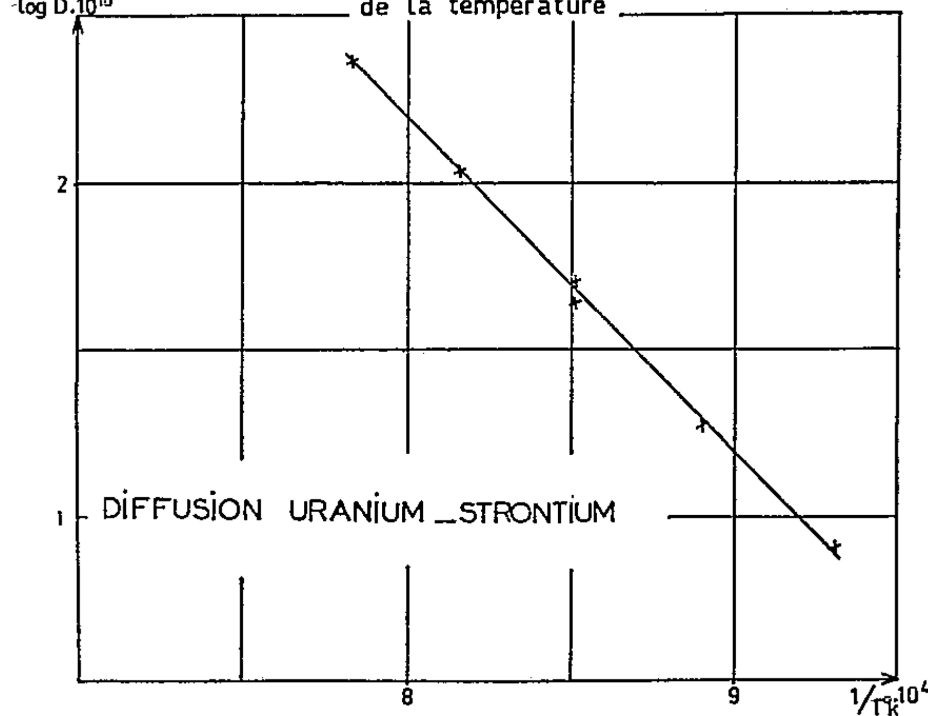



Fig. 3.

aisément les coefficients de diffusion dans le système uranium-strontium au moyen d'expériences effectuées en phases multiples.

En effet, soient deux métaux A et B susceptibles de former par alliage deux solutions solides : $\alpha$ riche en A et $\beta$ riche en B, le métal B étant volatil et peu soluble dans A. Considérons un couple de diffusion constitué d'une part, du métal A pur ou de la phase $\alpha$ et, d'autre part, d'un conglomérat $\alpha + \beta$ où la phase $\beta$ se trouve dispersée au sein de la phase $\alpha$. Si l'on soumet un tel couple à un traitement de diffusion de durée $t$, on constate la formation de deux zones appauvries en précipités de phase $\beta$. L'une d'elles $\varepsilon_D$ limitée par l'interface de soudure et une parallèle à cet interface est due à la dilution de B dans A, l'autre $\varepsilon_E$ est provoquée par l'évaporation de B. Si la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ et l'évaporation de B s'effectuent plus rapidement que la diffusion, celle-ci doit contrôler le processus de dissolution des précipités et les zones $\varepsilon_E$ et $\varepsilon_D$ doivent croître linéairement en fonc-

tion de $\sqrt{t}$. Les cinétiques de croissance de ces zones déduites de la deuxième loi de Fick sont [1], [2]

$$\varepsilon_D = 2\gamma_D \sqrt{D_\alpha t}, \qquad (1)$$

$$\varepsilon_E = 2\gamma_E \sqrt{D_\alpha t}; \qquad (2)$$

où $D_\alpha$ est le coefficient de diffusion correspondant à la phase $\alpha$ et $\gamma_E$ et $\gamma_D$

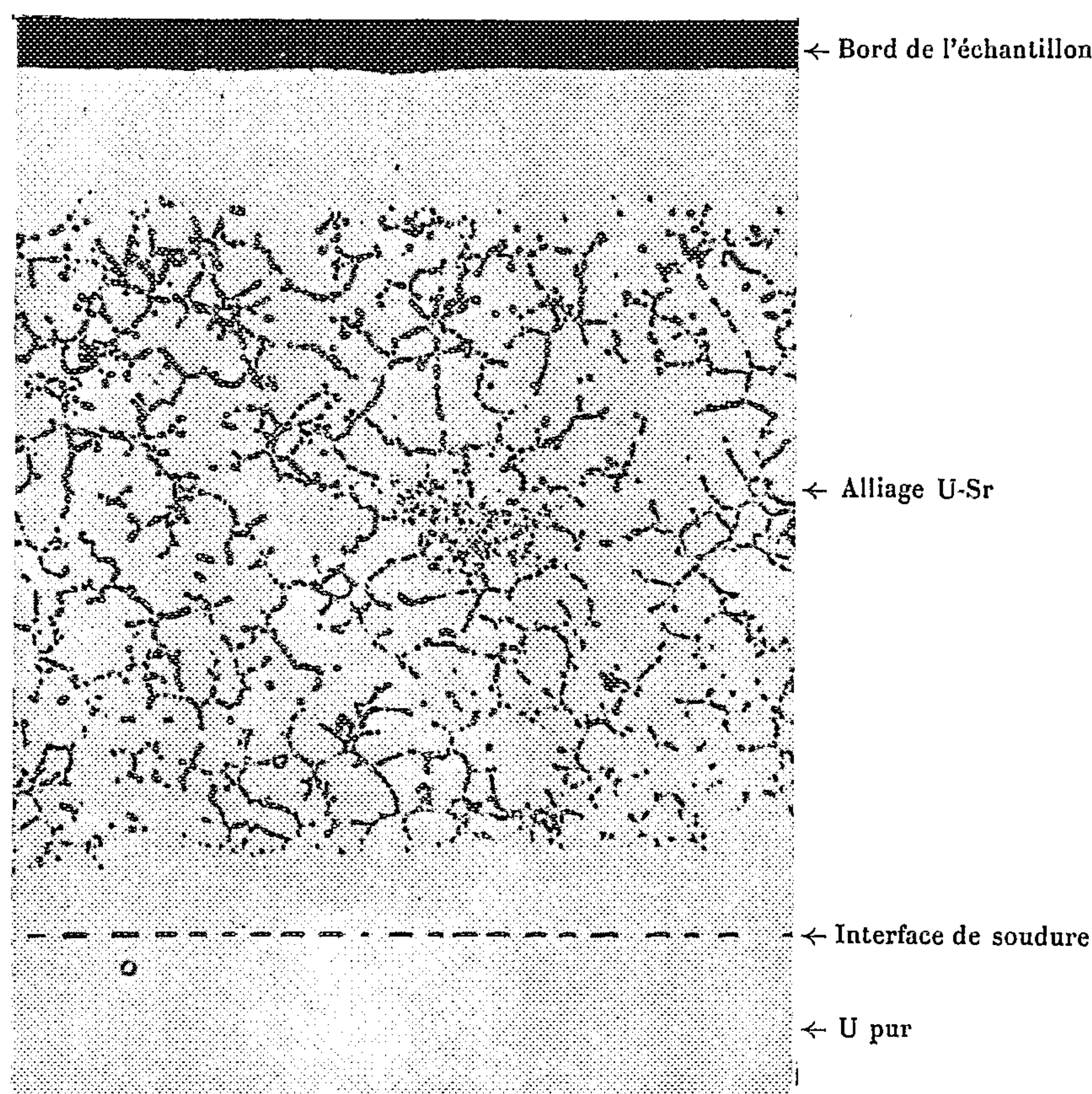



Fig. 2. — Diffusion uranium-strontium : 950°, 25 h, trempé eau (G × 50).

deux constantes définies par les équations

$$\frac{C_{\alpha,\beta} - C_{\alpha,0}}{C_0 - C_{\alpha,B}} = \sqrt{\pi}\,\gamma_D \exp(\gamma_D^2)\,[1 + \Theta(\gamma_D)], \qquad (3)$$

$$\frac{C_{\alpha,\beta} - C_s}{C_0 - C_{\alpha,\beta}} = \sqrt{\pi}\,\gamma_E \exp(\gamma_E^2)\,\Theta(\gamma_E), \qquad (4)$$

où

$C_0$ est la concentration moyenne de B dans l'alliage hétérogène $\alpha + \beta$;

$C_{\alpha,\beta}$ la limite de solubilité de B dans A;

$C_{\alpha,0}$ la concentration de B dans A pur;

$C_s$ la concentration de B à la surface de l'alliage $\alpha + \beta$.

Lorsque le traitement de diffusion est effectué sous vide poussé $C_s$

devient nul et en supposant $C_{\alpha,0} = 0$ dans l'équation (3) on obtient en comparant (1) et (2), (3) et (4) :

$$(5) \qquad \frac{\varepsilon_E}{\varepsilon_D} = \frac{\gamma_E}{\gamma_D},$$

$$(6) \qquad \frac{C_{\alpha,\beta}}{C_0 - C_{\alpha,\beta}} = \sqrt{\pi}\,\gamma_E \exp(\gamma_E^2)\,\Theta(\gamma_E) = \sqrt{\pi}\,\gamma_D \exp(\gamma_D^2)\,[1 + \Theta(\gamma_D)].$$

Ayant porté sur un graphique les courbes représentant les variations de

$$\varphi_1(\gamma_D) = \sqrt{\pi}\,\gamma_D \exp(\gamma_D^2)\,[1 + \Theta(\gamma_D)] \quad \text{en fonction de } \gamma_D$$

et de

$$\varphi_2(\gamma_E) = \sqrt{\pi}\,\gamma_E \exp(\gamma_E^2)\,\Theta)\gamma_E) \quad \text{en fonction de } \gamma_E.$$

Il sera facile d'en déduire celle représentant les variations de $\gamma_E/\gamma_D$ en fonction de $\varphi_1(\gamma_D)$ (*fig.* 1) en déterminant séparément $\gamma_E$ et $\gamma_D$ pour des valeurs arbitraires de $\varphi_1(\gamma_D)$ [rappelons que $\varphi_1(\gamma_D) = \varphi_2(\gamma_E)$].

Le calcul du coefficient de diffusion est alors très simple ayant mesuré sur le même échantillon $\varepsilon_E$ et $\varepsilon_D$ on en déduit la valeur du rapport $\gamma_E/\gamma^D$ d'après (5) d'où la valeur de $\varphi_1(\gamma_D)$ (*fig.* 1) connaissant $\varphi_1(\gamma_D)$ on détermine $\gamma_D$ et enfin $D_\alpha$ d'après (1).

Cette méthode a été appliquée à l'étude de la diffusion du strontium dans l'uranium. Sur des couples constitués, d'une part, d'uranium pur et, d'autre part, d'alliage uranium-strontium hétérogène on a mesuré après traitement thermique les zones appauvries en précipités par dilution ($\varepsilon_D$) et par évaporation ($\varepsilon_E$) (*fig.* 2). Ces zones variant linéairement en fonction de $\sqrt{t}$ nous avons pu calculer les coefficients de diffusion aux diverses températures; les résultats sont les suivants :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| T°C..... | 800. | 850. | 900. | 950. | 1000. |
| D cm²s⁻¹... | $8.10^{-10}$ | $1,8.10^{-9}$ | $5.10^{-9}$ | $1,1.10^{-8}$ | $2,3.10^{-8}$ |

Log D variant linéairement en fonction de 1/T °K (*fig.* 3) nous avons déterminé l'énergie d'activation Q et le facteur de fréquence $D_0$ correspondant à la relation $D = D_0 \exp(^{-}Q/RT)$ :

$$Q = 47\,000 \text{ cal/at}^{-}\text{g}, \qquad D_0 = 2,38 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

(*) Séance du 21 janvier 1960.

(1) H. Buckle et J. Descamps, *Rev. Métallurgie*, 48, n° 8, 1951, p. 569.
(2) W. Jost, *Diffusion in solids, liquids, gases*, 1952, p. 69.
(3) Y. Adda, J. Philibert et H. Faraggi, *Rev. Metal.*, 54, n° 8, 1957 p. 597.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'application des radioindicateurs à l'étude de l'enrichissement en impuretés de l'interface métal-oxyde de la calamine des aciers.* Note (*) de MM. **Christian de Beaulieu** et **Michel Cagnet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par utilisation des radioindicateurs on confirme l'enrichissement de l'interface métal-oxyde en impuretés du métal lors de la formation de calamine. En particulier, on montre que presque tout le soufre de la fraction de métal oxydé d'un alliage Fe-S à 0,021 % de soufre se retrouve concentré à l'interface sous forme de cristaux de sulfure de fer.

On connaît depuis longtemps l'existence d'un enrichissement en impuretés au voisinage de l'interface métal-oxyde lors de la formation des calamines des aciers; ces études ont été faites par analyse chimique des couches de calamine, par micrographie et par rayons X; plus récemment,

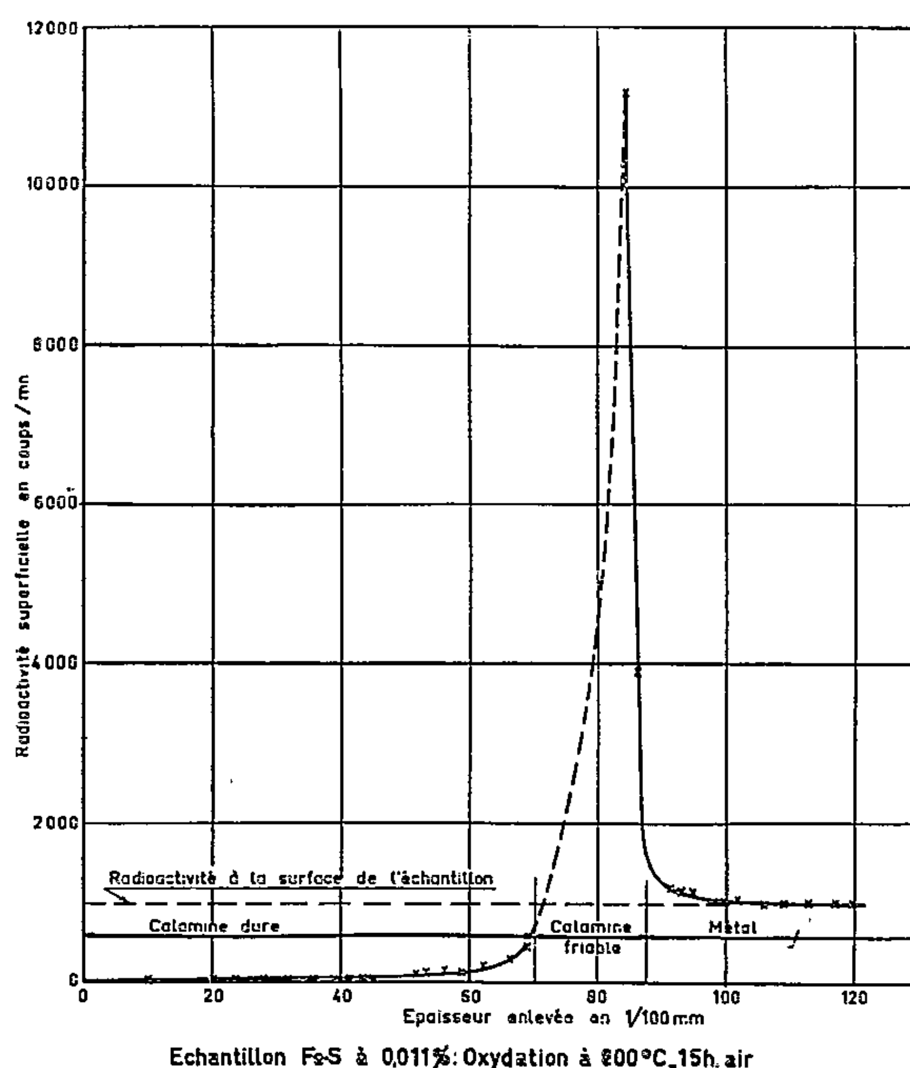



Fig. 1.

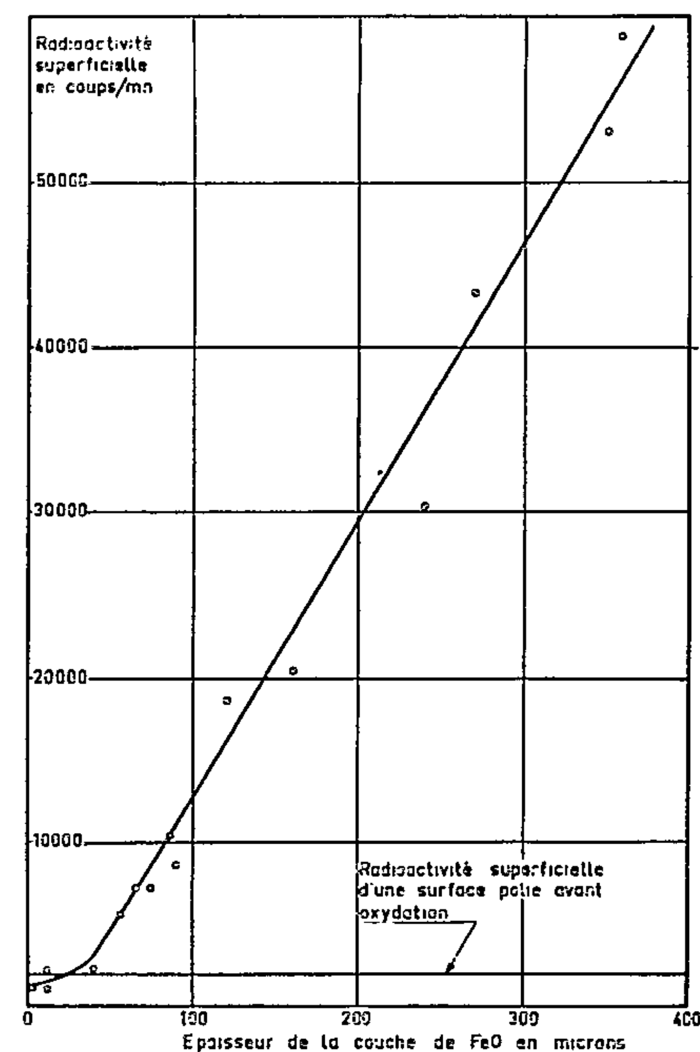



Fig. 2.

l'influence des impuretés sur la morphologie de l'interface métal-oxyde a été mise en évidence ([1]).

Nous avons mis à profit la spécificité et la sensibilité des méthodes par indicateurs radioactifs pour l'étude de ce problème.

Nous avons d'abord fait une série d'expériences qualitatives sur des alliages Fe-X préparés à l'Institut de Recherches de la Sidérurgie par fusion sous vide à partir de fer électrolytique; des échantillons ont été oxydés dans l'air à 800° de manière à obtenir une couche de calamine

d'environ 1 mm d'épaisseur. Par autoradiographie, l'enrichissement de l'interface métal-oxyde est mis en évidence pour chacune des impuretés suivantes : cuivre (Fe-Cu à 0,1 %), tungstène (Fe-W à 0,1 %), chrome (Fe-Cr à 0,5 %), cobalt (Fe-Co à 0,5 %), arsenic (Fe-As à 0,15 %), phosphore (Fe-P à 0,032 %) et soufre (Fe-S à 0,011 %). D'une façon générale, nous avons constaté, par autoradiographie, que la plus grande partie de la calamine est très appauvrie par rapport à la teneur moyenne du métal. Le manganèse, au contraire, ne s'accumule pas à l'interface; le comportement particulier de cet élément s'explique par la solubilité de ses oxydes dans les oxydes de fer.

Les propriétés du rayonnement du $^{35}S$ ont permis l'étude quantitative

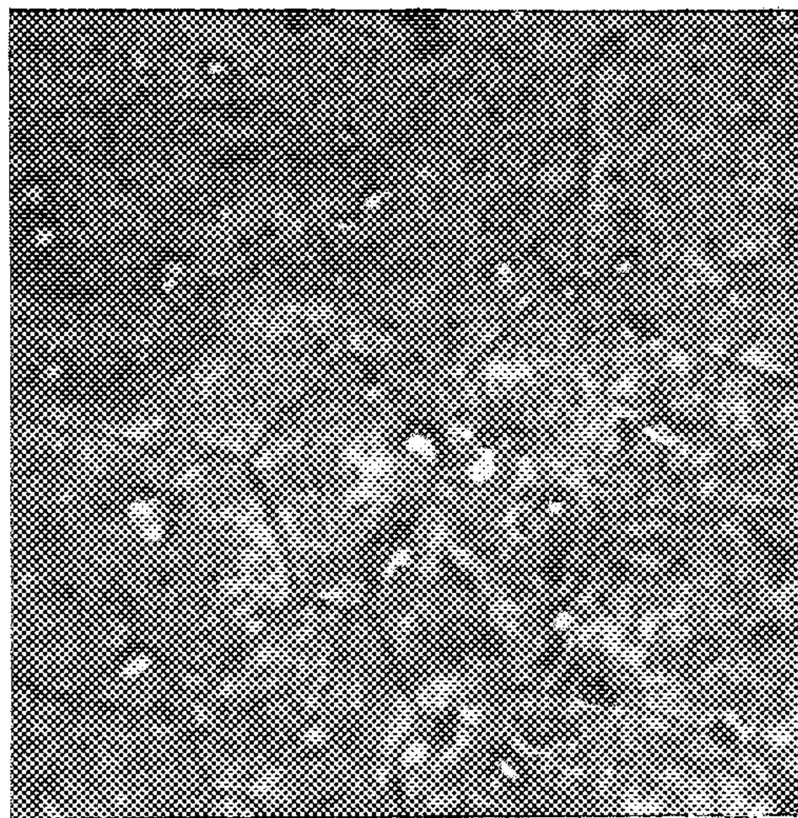


Fig. 3 (×500).



Fig. 4 (×4000).

de l'enrichissement en soufre de l'interface; en effet, le $^{35}S$ est un émetteur $\beta$ de faible énergie (0,167 MeV) et ce rayonnement est absorbé à 95 % par 30 $\mu$ de FeO. Ceci nous a permis de mettre au point la technique suivante : on oxyde à 800° dans l'air l'une des bases d'un échantillon cylindrique de l'alliage, les autres surfaces étant protégées de l'oxydation par un dépôt électrolytique de chrome; ensuite on enlève des tranches successives d'oxyde, épaisses de 0,01 mm, par rectification effectuée parallèlement au plan de la face oxydée; après chaque passe on mesure la radioactivité en surface au moyen d'un compteur Geiger-Müller à fenêtre de mica. On peut ainsi tracer une courbe des taux de comptage en fonction de la distance à l'interface (*fig.* 1). La portion de courbe en tireté correspond aux couches profondes, très friables, de la calamine, dans l'épaisseur desquelles nous n'avons pas pu faire de mesures; elle a été tracée d'après les densitogrammes d'autoradiographies de coupes de calamine formées dans les mêmes conditions.

Dans le but de préciser la position par rapport à l'interface et la nature

de l'accumulation de soufre, nous avons préparé des couches compactes exclusivement composées de FeO par la méthode de Chaudron et Collongues ([2]). Les pellicules obtenues par oxydation des échantillons de fer-soufre (0,021 % de soufre) à 800° dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau ($pH_2O/pH_2 = 1,3$) se séparent très facilement du métal quelle que soit leur épaisseur, contrairement à celles formées, dans ces mêmes atmosphères, sur des fers purs ou techniques, et dont on connaît l'excellente adhérence ([3]). La séparation se faisant exactement à l'interface, on peut observer au microscope la surface du métal et la face interne de l'oxyde, mesurer leur radioactivité et déterminer l'épaisseur de la pellicule.

La courbe de la radioactivité du soufre présent à l'interface en fonction de l'épaisseur du protoxyde est représentée sur la figure 2. Pour les épaisseurs supérieures à 20 μ on obtient une droite, ce qui indique que la quasi totalité du soufre présent dans le volume de fer qui a été oxydé se retrouve à l'interface; par micrographie et par autoradiographie sur coupe polie, nous avons vérifié que la plus grande partie de l'épaisseur de l'oxyde était dépourvue de soufre. Pour les épaisseurs inférieures à 20 μ la courbe passe au-dessous du niveau de la radioactivité d'une face polie avant oxydation; ceci s'explique par la désulfuration du métal dans les premières minutes du traitement lorsque la couche d'oxyde n'est pas encore continue. L'observation de l'interface au microscope métallographique montre deux sortes de précipités (*fig.* 3) : de gros précipités jaunâtres qui ont été identifiés à la microsonde de Castaing comme des sulfures de fer de type FeS ([4]), et de petits précipités dont le microscope électronique donne des images aux formes géométriques caractéristiques de cristaux (*fig.* 4); ces formes rappellent celles de la pyrrhotine ([5]); de plus, on a vérifié que ces petits précipités, extraits de leur support à l'aide d'une réplique au carbone, étaient radioactifs, et l'on a obtenu des diagrammes de sulfure de fer par microdiffraction électronique.

Ces résultats semblent exclure la possibilité d'une désulfuration du fer à travers une couche d'oxyde compacte.

(*) Séance du 11 janvier 1960.

([1]) R. Collongues, R. Sifferlen et G. Chaudron, *Revue de Métallurgie*, 50, 1953, p. 727; R. Sifferlen, *Thèse*, Paris, 1958.

([2]) G. Chaudron et R. Collongues, *Revue de Métallurgie*, 48, 1951, p. 917.

([3]) D. R. Fuller-Brain, *Thèse*, Paris, 1958.

([4]) Mme H. Bizouard, Note interne IRSID.

([5]) R. Fischesser, *Données des principales espèces minérales*, J. et R. Sennac, Paris, 1955.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *La chaleur spécifique des alliages uranium-molybdène en phase $\gamma$ entre* 1 *et* 4° K. Note (*) de MM. **Bruce Bailey Goodman**, **Jacques Hillairet**, **Jean-Jacques Veyssié** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

La température de transition, la température de Debye du réseau et le coefficient de la chaleur spécifique électronique des alliages uranium-molybdène varient avec la composition d'une façon conforme à la théorie de la supraconductibilité. La variation de la densité d'états au niveau de Fermi est comparée avec celle déduite à partir de récentes mesures de la résistivité de ces alliages.

Dans le cadre d'une étude générale de la structure des bandes de l'uranium, nous avons examiné la phase $\gamma$ du système uranium-molybdène par mesure de la chaleur spécifique entre 1 et 4° K. Ces alliages sont supraconducteurs ([1]), ([2]); on peut donc étudier en même temps la relation de Bardeen, Cooper et Schrieffer ([3]) :

$$T_c = \lambda\theta \exp\left(-\frac{1}{N(o)V}\right).$$

Ici $T_c$ est la température de transition, $\lambda$ est une constante qu'on a admise de l'ordre de 0,85 ([4]), $\theta$ est la température de Debye du réseau, N (o) est la densité d'états au niveau de Fermi pour une seule orientation de spin et V est un paramètre qui mesure l'interaction responsable de la supraconductibilité.

La figure 1 qui montre C/T en fonction de $T^2$ (C étant la chaleur spécifique et T la température) pour l'alliage contenant 17,8 % at. de molybdène est caractéristique des résultats obtenus. On trouvera au tableau I les compositions en pourcentage atomique de trois alliages étudiés ([5]), les valeurs de $T_c$, ainsi que les largeurs des transitions, déduites des valeurs de la chaleur spécifique. Les valeurs de $T_c$ sont comparées aux résultats d'autres auteurs ([1]), ([2]) dans la figure 2; on remarque le bon accord. On donne également dans le tableau I les valeurs de $\gamma$ et $\theta$ pour ces alliages, calculées à partir des valeurs de la chaleur spécifique à l'état normal.

Puisque $\gamma = 2\pi^2 k^2 N(o)/3$, où $k$ est la constante de Boltzmann, la quantité $N(o)V/\gamma$ donne une mesure directe du paramètre V; on constate que les valeurs de cette quantité pour les trois alliages sont égales (*voir* tableau I). En admettant que dans les alliages d'uranium en phase $\gamma$ il y a au niveau de Fermi deux bandes électroniques, comme dans les métaux de transition, ce résultat est conforme aux prévisions de Pines ([6]), selon lesquelles V doit être très peu sensible aux variations de N (o). Nous avons incidemment vérifié les mesures précédentes ([7]) de la chaleur spécifique de l'uranium en phase $\alpha$ (pureté, 99,95 %; résistivité résiduelle, 2,5 $\mu\Omega$-cm) et constaté (tableau I) que la valeur qu'on déduit pour $N(o)V/\gamma$

est à peu près la même que pour les alliages uranium-molybdène en phase $\gamma$, malgré la différence de structure. Il serait évidemment intéressant de prolonger les mesures sur les alliages vers des concentrations de molybdène plus faibles. Mais on sait que pour des alliages contenant moins de 14 % at. de molybdène environ il est difficile de garder uniquement la phase $\gamma$ [9] et donc des mesures sur de tels alliages n'ont de sens que si elles sont accompagnées d'une vérification de structure.

Notons que N (o) est également lié au comportement de la résistivité en fonction de la température et de la composition. Pour ces alliages

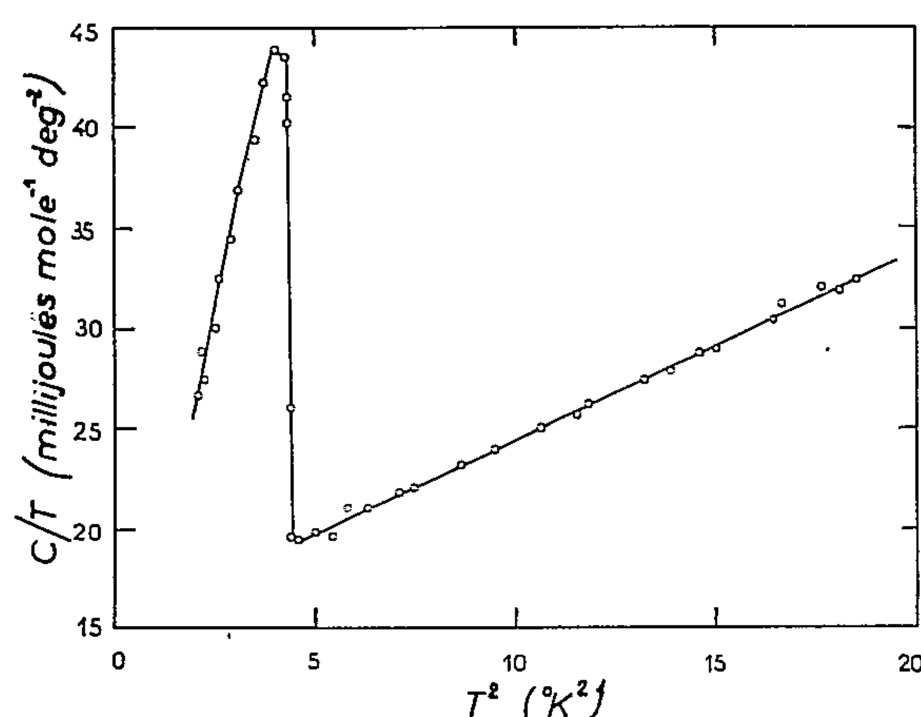



Fig. 1.

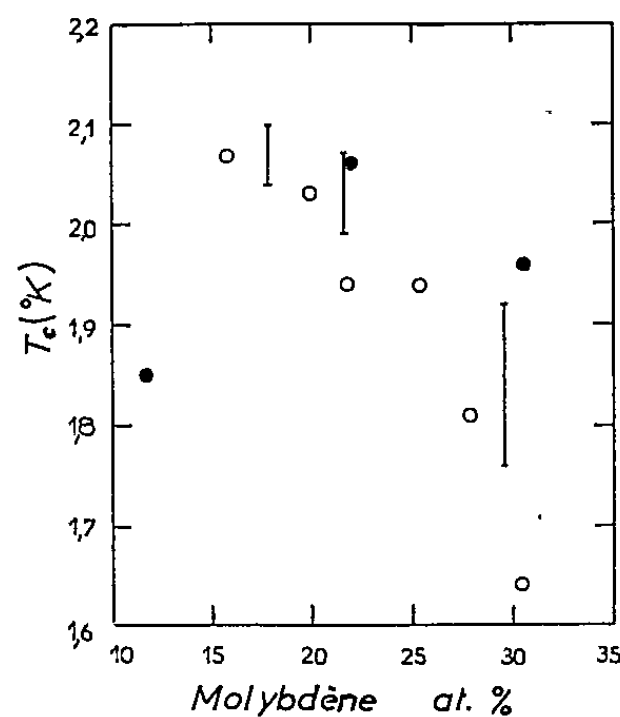



Fig. 2.

Fig. 1. — C/T en fonction de $T^2$ pour l'échantillon à 17,8 % at. de molybdène.

Fig. 2. — $T_c$ en fonction de la concentration atomique de molybdène.
|, ce travail, ○, Chandrasekhar et Hulm, ●, Berlincourt.

Chandrasekhar et Hulm [1] ont invoqué le mécanisme de dispersion des électrons entre les deux bandes au niveau de Fermi, pour proposer la relation

$$\rho_0 \propto \mathrm{N}(\mathrm{o})\, c(1-c) \propto \gamma c(1-c),$$

où $\rho_0$ est la résistivité résiduelle et $c$ la concentration du soluté. Or $\rho_0/c(1-c)$, qu'on a déduit des mesures de ces auteurs, varie beaucoup plus que $\gamma$ (tableau I). Il semble raisonnable de penser, vu la simplicité de la théorie de ces auteurs, que l'écart observé résulte des approximations faites.

Tableau I.

| Composition. | $\gamma$ (millijoule mole$^{-1}$deg$^{-2}$). | $\theta$ (°K). | $T_c$ (°K). | $\frac{N(o)V}{\gamma}$ (deg$^2$.mole joule$^{-1}$). | $\frac{\rho_0}{c(1-c)}$ ($\mu\Omega$.cm). |
|---|---|---|---|---|---|
| U-17,8 % at. Mo.. | 15,09±0,15 | 127,5±0,6 | 2,07±0,03 | 16,8±0,2 | 500 |
| U-21,6 % at. Mo.. | 14,86±0,20 | 134,5±1,0 | 2,03±0,04 | 16,7±0,2 | 440 |
| U-29,6 % at. Mo.. | 14,17±0,15 | 147,3±0,8 | 1,84±0,08 | 16,7±0,2 | 380 |
| $U_\alpha$ (ce travail)..... | 10,6 ±0,2 | 206 ±5 | (0,6 ±0,2) [8] | 16,6±1,0 | - |
| $U_\alpha$ [7] ............... | 10,9 | 200 | | | |

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) B. S. CHANDRASEKHAR et J. K. HULM, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, 1958, p. 259.

(2) T. G. BERLINCOURT, *J. Phys. Chem. Solids*, 11, 1959, p. 12.

(3) J. BARDEEN, L. N. COOPER et J. R. SCHRIEFFER, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1175.

(4) P. MOREL, *J. Phys. Chem. Solids*, 10, 1959, p. 277.

(5) M. Cabane, de la Section de Métallurgie chimique du Commissariat à l'Énergie Nucléaire de Saclay, nous a fourni ces alliages.

(6) D. PINES, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 280.

(7) P. L. SMITH et N. M. WOLCOTT, *C. R. de la Conférence de Physique des Basses Températures*, Paris, 1955, p. 283.

(8) B. B. GOODMAN et D. SHOENBERG, *Nature*, 165, 1950, p. 441; J. E. KILPATRICK, E. F. HAMMEL et D. MAPOTHER, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1634; R. A. HEIN, W. E. HENRY et N. M. WOLCOTT, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1517.

(9) W. A. BOSTROM et E. K. HALTEMAN, *Advances in Nuclear Engineering*, 2, Pergamon Press, London, 1957, p. 184.

*(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'hydrogène sur les composés d'insertion du graphite avec les métaux alcalins.* Note de MM. **Albert Hérold** et **Daniel Saehr**, présentée par M. Louis Hackspill.

$C_8K$ fixe l'hydrogène dès la température ambiante pour former un produit limite bleu foncé contenant 0,75 atome d'hydrogène par atome de métal. $C_{24}K$ réagit plus difficilement et ne fixe que 0,25 atome d'hydrogène par atome de potassium. Les réactions sont réversibles.

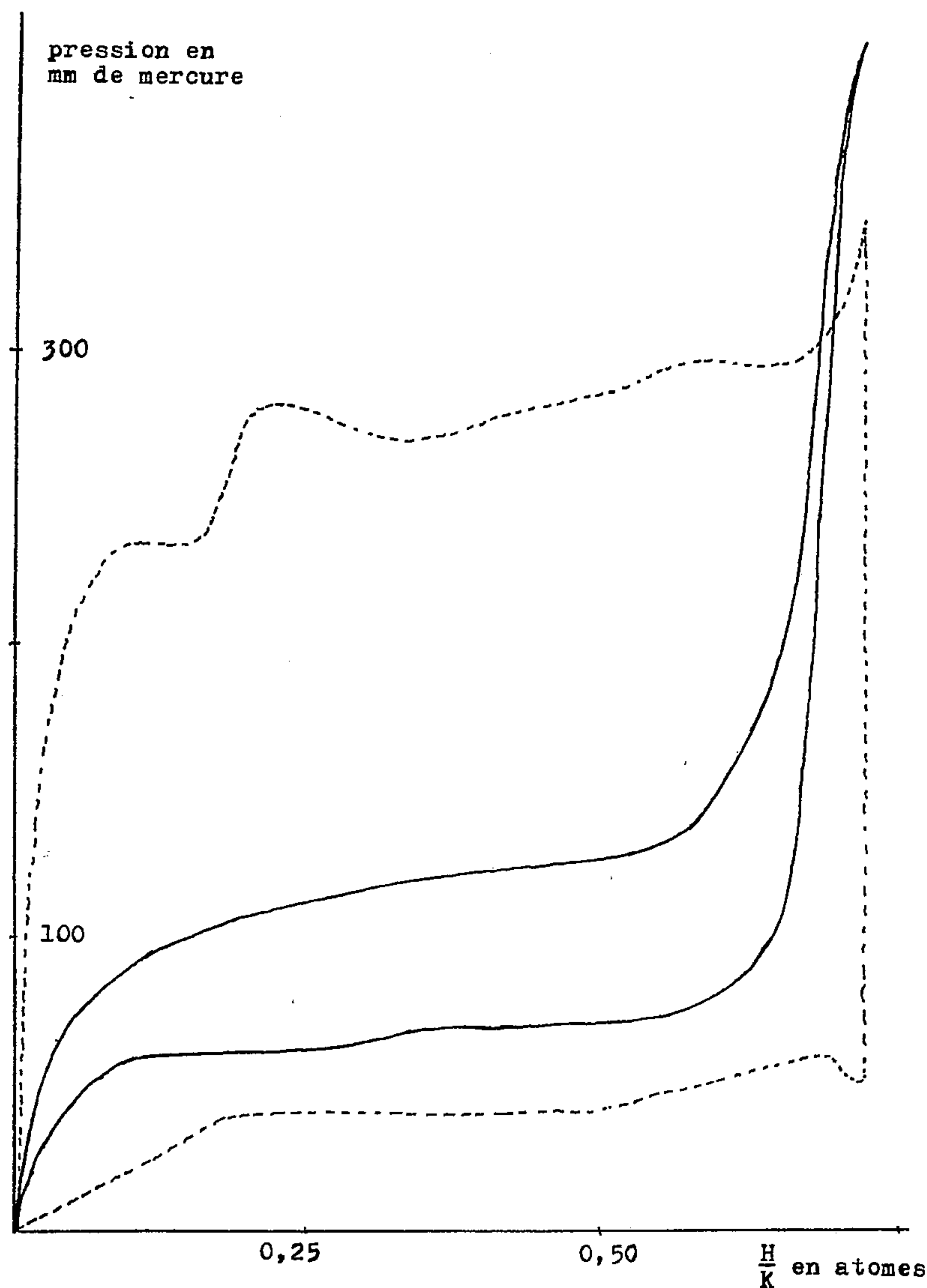
A notre connaissance, les propriétés chimiques des composés du graphite avec les métaux alcalins n'ont fait l'objet jusqu'ici que d'un seul travail important, dû à Ruedorff [1] et consacré à l'action de l'ammoniac et de certaines amines. Nous en avons entrepris une étude systématique, en commençant par mettre en œuvre l'élément le plus simple, l'hydrogène.

Mis en présence de $C_8K$, ce gaz se fixe assez rapidement dès la température ambiante. Le produit vire peu à peu du jaune d'or au bleu foncé. La fixation d'hydrogène se ralentit notablement en fin de réaction. A la limite, on obtient un produit qui contient environ 0,75 atome d'hydrogène par atome de potassium, ce qui correspond à la formule brute $C_{32}K_4H_3$ ou $C_{32}K$, 3KH. La réaction est réversible. On a représenté sur la figure ci-dessous deux courbes de fixation et de désorption correspondant à une température de 200° C et relatives à un graphite naturel de Ceylan. L'hystérésis dépend des conditions opératoires : des variations de température ou de pression autour de la position d'équilibre permettent de la réduire notablement.

L'allure des courbes varie d'un graphite à l'autre. Dans le cas du graphite de Ceylan mentionné ci-dessus, la pression d'équilibre change peu avec la composition entre les limites 0,15 et 0,5 atome d'hydrogène par atome de potassium. De sa variation avec la température, on déduit la chaleur de réaction de l'hydrogène avec $C_8K$, soit 7,76 kcal par atome d'hydrogène. Cette valeur est voisine de la différence entre la chaleur de formation de l'hydrure de potassium déterminée par Hérold (14,11 kcal) [2] et la chaleur de formation de $C_8K$ mesurée par Quartermann et Primak (6,8 kcal par atome de métal) [3]. Il est donc très probable que l'hydrogène se combine au potassium pour former l'hydrure KH. L'étude aux rayons X vient d'ailleurs confirmer cette hypothèse.

$C_{24}K$ réagit beaucoup plus lentement que $C_8K$ avec l'hydrogène. Il fixe environ 0,25 atome d'hydrogène par atome de métal, ce qui conduit à la formule brute $C_{96}K_4H$. Ces différences de réactivité sont sans doute en rapport avec les différences de chaleur de formation de $C_8K$ et $C_{24}K$. Il est remarquable que le rapport du nombre d'atomes de potassium

non combiné à l'hydrogène au nombre total d'atomes de carbone prenne la même valeur, à savoir, 1/32 dans les produits limites $C_{32}K_4H_3$ et $C_{96}K_4H$.



Isothermes à 200° C du système $C_8K - H$, correspondant à deux modes opératoires différents.

Les composés $C_8Rb$ et $C_8Cs$, dont les chaleurs de formation sont plus grandes que celle de $C_8K$, ne réagissent pratiquement pas avec l'hydrogène.

L'étude radiocristallographique et cinétique de l'hydrogénation de $C_8K$ est en cours.

(1) W. Ruedorff et E. Schulze, *Angew. Chem.*, 66, 1954, p. 305; W. Ruedorff, E. Schulze et O. Rubisch, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 282, 1955, p. 232.

(2) A. Herold, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 999.

(3) L. Quartermann et W. Primak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 806.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un cyanure d'aluminium univalent.* Note (*) de MM. **René Périères** et **Louis Ruelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'évolution à haute température des mélanges de nitrure d'aluminium AlN avec, soit du carbure d'aluminium $Al_4C_3$, soit du carbone, soit les deux, paraît justifier l'existence d'un cyanure d'aluminium univalent AlCN. Ce composé paraît se sublimer sans fondre vers 2 200° C sous la pression atmosphérique, mais se décomposerait par refroidissement en nitrure et en carbone.

Par chauffage à 1600-1700° sous une pression inférieure à 1 mm Hg, le nitrure d'aluminium AlN se dissocie totalement; l'azote est extrait par pompage et l'on condense sur une paroi refroidie de l'aluminium pur, exempt d'azote. Dans les mêmes conditions le carbure d'aluminium $Al_4C_3$ pur se dissocie en laissant un résidu de carbone graphitique, pratiquement non sublimable et en fournissant un condensat d'aluminium pur exempt de carbone.

Par contre, si l'on chauffe dans les mêmes conditions un mélange de AlN et de $Al_4C_3$ ou de carbone, ou bien un mélange de AlN, $Al_4C_3$ et C, on recueille sur le condenseur, outre de l'aluminium, des quantités importantes de nitrure et de carbure.

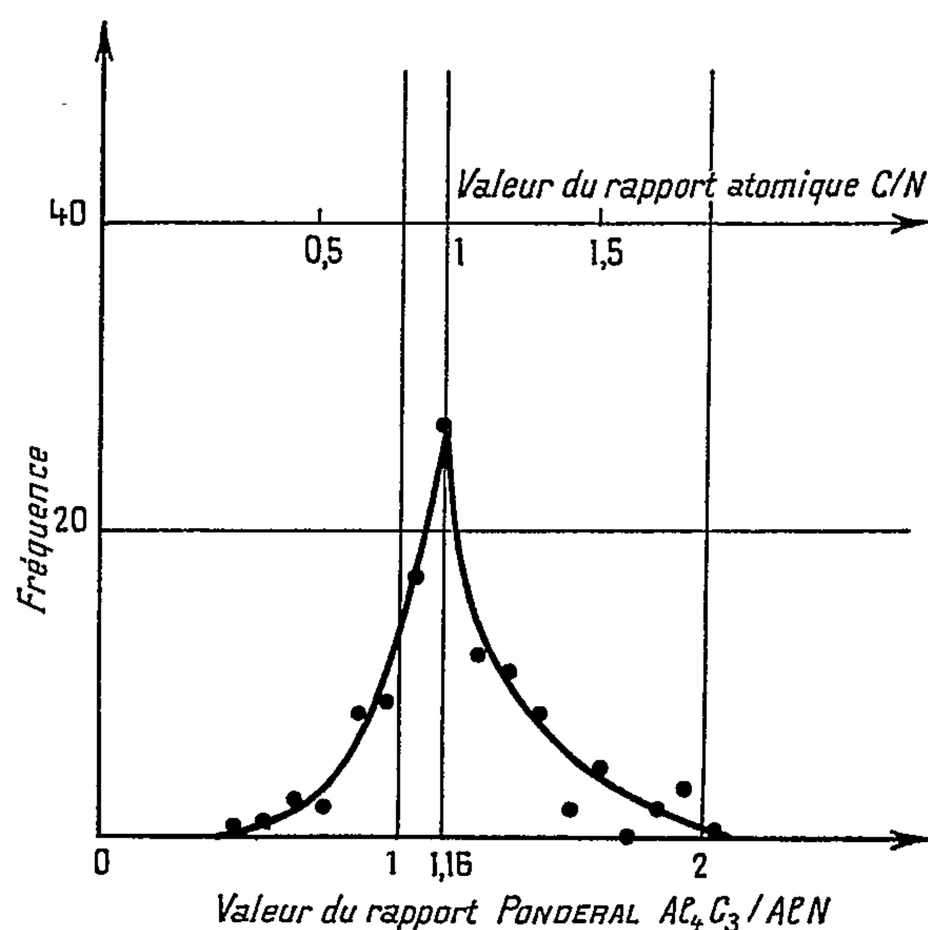
Une étude statistique portant sur 140 condensats montre que, quelle que soit la concentration initiale du mélange en carbone libre ou combiné à l'aluminium, le rapport pondéral $Al_4C_3/AlN$ est voisin de 1,16 (*fig.*).

Cette constance tend à prouver l'existence d'un composé défini de l'aluminium, volatil dans les conditions où nous avons opéré et instable à basse température. De la valeur du rapport pondéral $Al_4C_3/AlN$ et de la valeur des masses moléculaires du nitrure (41) et du carbure d'aluminium (144), on déduit le rapport moléculaire de ces deux corps dans le condensat : $Al_4C_3/AlN = 1/3$. Le composé présumé correspondrait donc à un composé cyané $Al_x(CN)_y$, le cyanogène étant totalement absent de l'atmosphère du four.

Nous avons cherché à obtenir ce cyanure par synthèse en chauffant sous pression atmosphérique, différents mélanges de nitrure et de carbone. Ces mélanges restent inaltérés au-dessous de 2 200° C; au-dessus de cette température, qu'on soit en atmosphère d'azote ou d'argon, il y a sublimation complète pour un mélange de composition 4 AlN + 3 C; pour un mélange 4 AlN + 4 C, on constate par contre un faible résidu graphitique. Pour des proportions de carbone plus fortes, le condensat obtenu contient exclusivement du nitrure d'aluminium et du carbone libre en proportions constantes et quantités égales à celles perdues par le mélange traité :

| AlN. | C. | | Al. | N. | C. |
|---|---|---|---|---|---|
| 80,5 % | 19,5 % | soit | 53 % | 27,5 % | 19,5 % |

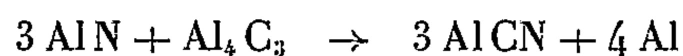
Cette teneur en azote est distincte de celle (22,75 %) qu'on obtiendrait si le condensat était uniquement formé des produits de la décomposition d'un cyanure. Ce résultat en apparence décevant s'explique par la sublimation simultanée du nitrure d'aluminium que nous avons bien constatée, en effet, sur AlN pur, vers 2 400° C. Le condensat recueilli est ainsi un mélange de AlN et des produits de décomposition du cyanure $Al_x(CN)_y$. Or, les condensats recueillis sont composés uniquement de nitrure d'aluminium et de carbone, à l'exclusion du carbure d'aluminium : il y a donc identité entre le nombre d'atomes d'azote et d'aluminium transporté par




la sublimation du mélange de nitrure et de cyanure d'aluminium, ce qui ne peut s'interpréter que si $x = y$. Le composé présumé s'identifierait donc avec le cyanure univalent AlCN.

A basse température, aucune méthode physique ou chimique ne nous a permis d'identifier le groupe CN dans les condensats. Il faut donc admettre que le cyanure se décompose par refroidissement en carbone et nitrure d'aluminium.

Une autre méthode de synthèse nous a donné une confirmation de l'existence à haute température de ce composé insoupçonné jusqu'ici et insaisissable. Dans l'hypothèse de la formation du cyanure d'aluminium univalent à haute température, un mélange de nitrure et de carbure d'aluminium doit réagir selon



$$3\,AlN + Al_4C_3 \rightarrow 3\,AlCN + 4\,Al$$

et, par refroidissement rapide, on peut espérer que la formation inverse de carbure sera freinée par la coalescence partielle de l'aluminium liquide, A l'expérience, jusqu'à 1750°, le mélange à poids égaux de carbure et de

nitrure reste inaltéré. Mais à 1800°, bien que la masse totale n'ait pas varié, l'analyse fait apparaître de l'aluminium libre en quantités importantes (jusqu'à 22 %), dans des conditions où, répétons-le, le carbure et le nitrure d'aluminium pris isolément sont parfaitement stables.

Ceci confirme bien l'existence du cyanure d'aluminium univalent et. simultanément, la possibilité d'existence de ce cyanure à l'état solide à 1800° C. En fait, nous avons pu montrer son existence à des températures nettement inférieures; nous avons en effet déduit cette existence de la présence, dans un rapport défini, du nitrure et du carbure d'aluminium, dans les condensats obtenus par traitement sous vide de mélanges de diverses compositions de nitrure et de carbone ou carbure d'aluminium. Le cyanure univalent formé réagit sur la vapeur d'aluminium suivant la réaction



$$4\,Al + 3\,AlCN \rightarrow 3\,AlN + Al_4C_3.$$

Cette réaction étant exothermique, et la présence d'aluminium en excès favorisant la décomposition du cyanure, on peut dire que la température de 1400° C à laquelle elle se produit est un peu supérieure à la température où AlCN commence à se décomposer.

A la différence des composés déjà connus de l'aluminium univalent ($AlCl$, $Al_2O$, $Al_2S$, etc.) qui, stables à haute température, se décomposent au refroidissement en donnant le composé trivalent correspondant et de l'aluminium métallique, suivant l'équation générale



$$3\,Al^{+} \rightarrow Al^{+++} + 2\,Al,$$

le cyanure d'aluminium univalent, sans homologue trivalent connu à l'état solide se décompose selon



$$AlCN \rightarrow AlN + C.$$

Il serait également intéressant que ces premiers résultats soient vérifiés et complétés par d'autres chercheurs, et qu'en particulier, soient effectuées des déterminations des grandeurs thermodynamiques du cyanure d'aluminium univalent, dont la connaissance serait fort utile à l'étude du système Al-C-N.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et quelques propriétés de l'hydroxyde de zinc.* Note de MM. **Jean Aigueperse**, **Basile Arghiropoulos** et **Stanislas Teichner**, présentée par M. René Perrin.

L'action d'une base telle que la soude sur des solutions de nombreux sels minéraux conduit à des précipités gélatineux d'hydroxyde, très difficiles à purifier. L'un de nous ([1]) avait eu recours, pour préparer l'hydroxyde de nickel, à l'ammoniaque dont un excès complexe le sel de nickel. Il suffit d'évaporer l'excès d'ammoniac pour aboutir à l'hydroxyde pur, sous forme de poudre cristalline. Dans le cas de l'hydroxyde de zinc, le précipité ainsi obtenu contient une proportion notable des anions du sel de zinc mis en œuvre. Par contre, la méthode décrite ci-dessous fournit, de manière reproductible, un hydroxyde de zinc très pur.

70 g de chlorure de zinc pur du commerce sont dissous dans 1000 ml d'eau distillée. L'hydroxyde de zinc est précipité sous forme de *gel* par addition de 500 ml de solution de soude 2 N. Le précipité lavé, mais non débarrassé de tous les ions étrangers, est dissous dans 2 000 ml d'ammoniaque pure du commerce concentrée (10 M) étendue de 1500 ml d'eau distillée. La solution limpide obtenue est ensuite débarrassée d'ammoniac par ébullition sous pression réduite à une température inférieure à 50° C. Le précipité blanc cristallin est lavé et séché sous vide jusqu'à poids constant.

*Analyse.* — « La perte au feu » à l'air à 800° C correspond à la teneur ZnO, $1H_2O$. La teneur en $NH_3$ déterminée par la méthode micro-Kjeldahl est de 0,02 %. La teneur en ions $Cl^-$ est inférieure à la sensibilité de la réaction au nitrate d'argent.

Le tableau I résume quelques propriétés des cristaux préparés par ébullition de la solution ammoniacale à différentes températures. Les surfaces spécifiques ont été mesurées par adsorption d'éthylène à — 195° C ([2]) et, à partir de ces valeurs, les diamètres moyens de grains supposés sphériques ont été calculés.

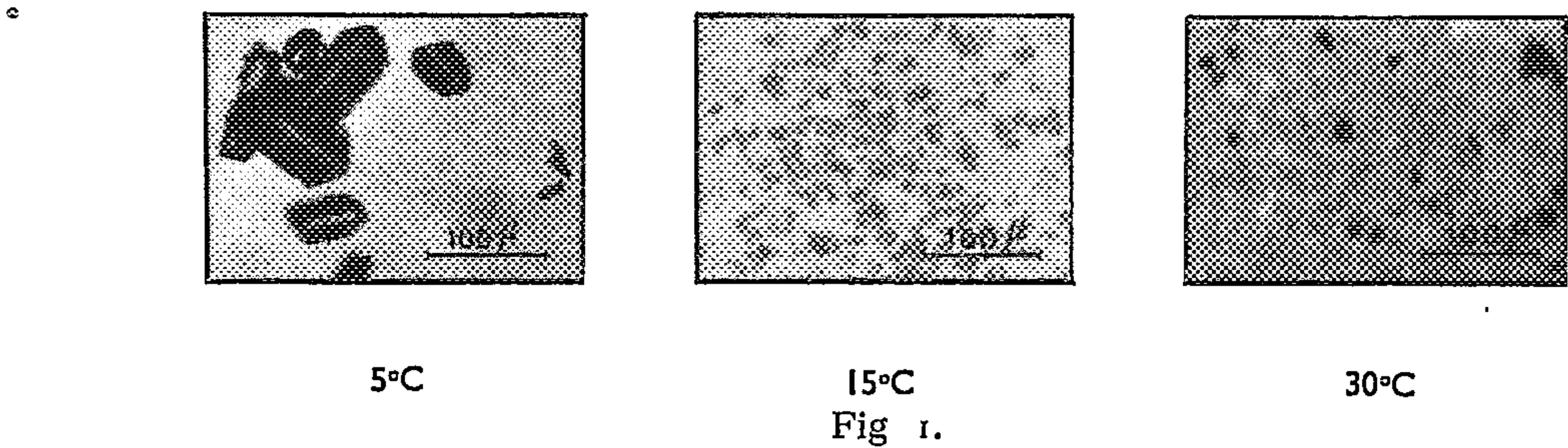
Tableau I.

| Échantillon. | Température de précipitation (°C). | Composition $\frac{H_2O}{ZnO}$. | Surface spécifique (m²/g). | Diamètre (μ). |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 5 | 1,00 | 0,09 | 22 |
| 2 | 15 | 1,00 | 0,40 | 5 |
| 3 | 30 | 1,00 | 2,26 | 0,8 |
| 4 | 50 | 0,44 | - | - |
| 5 | 100 | 0,10 | - | - |

Contrairement à l'hydroxyde de nickel, l'hydroxyde de zinc se déshydrate dès 50° C, même en présence d'eau liquide. Les préparations précipitées au-dessous de 50° C (échantillons 1, 2 et 3), contenant toutes une molécule d'eau par molécule d'oxyde sont constituées par des cristaux de taille différente. L'augmentation de la température de précipitation (de 5 à 30° C) diminue la durée de l'opération. Aussi les cristaux d'hydroxyde de zinc

les plus fins sont ceux préparés à la température la plus élevée (*fig.* 1), en accord avec les valeurs du tableau I. Pour l'hydroxyde de nickel, au contraire, le diamètre des cristaux ne varie pas avec la température et la durée de précipitation.

Les échantillons 1, 2 et 3 de l'hydroxyde de zinc fournissent des diagrammes Debye-Scherrer de diffraction X identiques. La vitesse de précipitation est donc sans effet sur l'organisation cristalline du produit final.



5°C 15°C 30°C

Fig 1.

La structure de l'hydroxyde de zinc, préparé selon le procédé de Dietrich et Johnston ([3]) a été étudiée par la méthode du cristal tournant ([4]). Elle est orthorhombique et les paramètres sont : $a = 5,16$; $b = 8,53$; $c = 4,92$ Å, groupe spatial V 4. A partir de ces données, il est possible de calculer les distances interréticulaires des différents plans cristallins. Nous avons également calculé ces distances pour cinquante raies de diffraction de nos échantillons. Le tableau II montre que l'accord est extrêmement satisfaisant.

TABLEAU II.

| N° raie. | *hkl*. | *d* (Å). théorique. | *d* (Å). observé. | Intensité. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 110 | 4,42 | 4,41 | FF |
| 2 | 101, 200 | 4,26 | 4,26 | F |
| 3 | 011 | 3,56 | 3,54 | f |
| 4 | 111, 210 | 3,29 | 3,28 | FF |
| 5 | 201 | 3,22 | 3,19 | F |
| 6 | 211 | 2,73 | 2,71 | F |
| 7 | 020 | 2,58 | 2,57 | f |
| 8 | 002, 301, 120 | 2,46 | 2,45 | F |
| 9 | 102 | 2,36 | 2,35 | f |
| 10 | 021 | 2,28 | 2,28 | F |
| 11 | 121, 220, 012, 311 | 2,22 | 2,20 | F |
| 12 | 202, 400, 112 | 2,14 | 2,14 | F |
| 13 | 221 | 2,01 | 2,01 | ff |
| 14 | 401, 212, 410 | 1,97 | 1,96 | f |
| 15 | 320 | 1,91 | 1,90 | f |
| 16 | 302 | 1,86 | 1,85 | f |
| 17 | 411 | 1,83 | 1,815 | fff |
| 18 | 022, 321 | 1,78 | 1,775 | fff |
| 19 | 122, 312 | 1,75 | 1,74 | F |

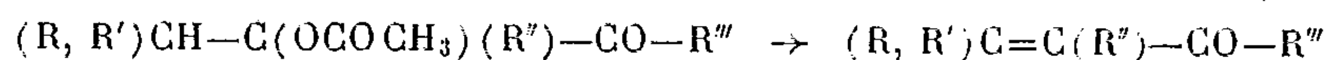
| N° raie. | hkl. | d (Å). théorique. | d (Å). observé. | Intensité. |
|---|---|---|---|---|
| 20 | 420, 130 | 1,68 | 1,68 | fff |
| 21 | 222 | 1,64 | 1,64 | F |
| 22 | 103, 402, 510, 031 | 1,61 | 1,605 | f |
| 23 | 131, 230 | 1,59 | 1,57 | F |
| 24 | 013, 421 | 1,56 | 1,55 | F |
| 25 | 511, 412, 113, 203 | 1,54 | 1,53 | F |
| 26 | 231, 322 | 1,51 | 1,50 | ff |
| 27 | 330, 213 | 1,47 | 1,465 | ff |
| 28 | 520, 600, 303 | 1,42 | 1,415 | f |
| 29 | 331, 032, 023, 502 | 1,405 | 1,40 | f |
| 30 | 132 | 1,39 | 1,385 | f |
| 31 | 610, 313, 521, 422, 123, 601 | 1,37 | 1,36 | F |
| 32 | 512 | 1,35 | 1,345 | fff |
| 33 | 430, 232 | 1,33 | 1,33 | ff |
| 34 | 223 | 1,315 | 1,31 | F |
| 35 | 431, 040 | 1,29 | 1,285 | f |
| 36 | 332, 413 | 1,26 | 1,255 | f |
| 37 | 041, 620, 323 | 1,24 | 1,24 | f |
| 38 | 141, 240, 522, 004, 602 | 1,23 | 1,23 | ff |
| 39 | 104 | 1,22 | 1,215 | fff |
| 40 | 014, 241, 612 | 1,20 | 1,195 | f |
| 41 | 033, 114, 710, 701, 503, 204 | 1,185 | 1,18 | f |
| 42 | 531, 432, 133, 340 | 1,175 | 1,17 | f |
| 43 | 711, 513, 214 | 1,15 | 1,15 | ff |
| 44 | 233, 341, 042 | 1,14 | 1,14 | ff |
| 45 | 142, 304 | 1,13 | 1,125 | fff |
| 46 | 622, 024 | 1,11 | 1,105 | f |
| 47 | 440, 242, 314, 720, 124 | 1,10 | 1,10 | f |
| 48 | 630, 333 | 1,095 | 1,09 | fff |
| 49 | 532 | 1,085 | 1,08 | fff |
| 50 | 441, 721, 523, 224, 603 | 1,075 | 1,07 | F |

(1) A. Merlin et S. Teichner, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1892.
(2) X. Duval, *Thèse*, Nancy, 1954.
(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 1419.
(4) R. B. Corey et R. W. Wyckoff, *Z. Krist.*, 86, 1933, p. 1-8.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la pyrolyse des esters acétiques d'α-cétols.* Note (*) de MM. **Jean Colonge** et **Jean-Charles Dubin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les esters acétiques d'α-cétols conduisent à des cétones α-éthyléniques par pyrolyse sur coton de verre; en outre, en série cyclohexanique, la formation de cyclohexénone est accompagnée de celle d'hydrocarbure cyclopenténique.

On sait que la pyrolyse, sur coton de verre à 450-475°, des esters acétiques des monoalcools conduit aux hydrocarbures éthyléniques. Pour obtenir des cétones α-éthyléniques, nous avons étudié la pyrolyse, faite dans les mêmes conditions, des esters acétiques de certains α-cétols aliphatiques et cyclohexaniques :



$$(R, R')CH-C(OCOCH_3)(R'')-CO-R''' \rightarrow (R, R')C=C(R'')-CO-R'''$$

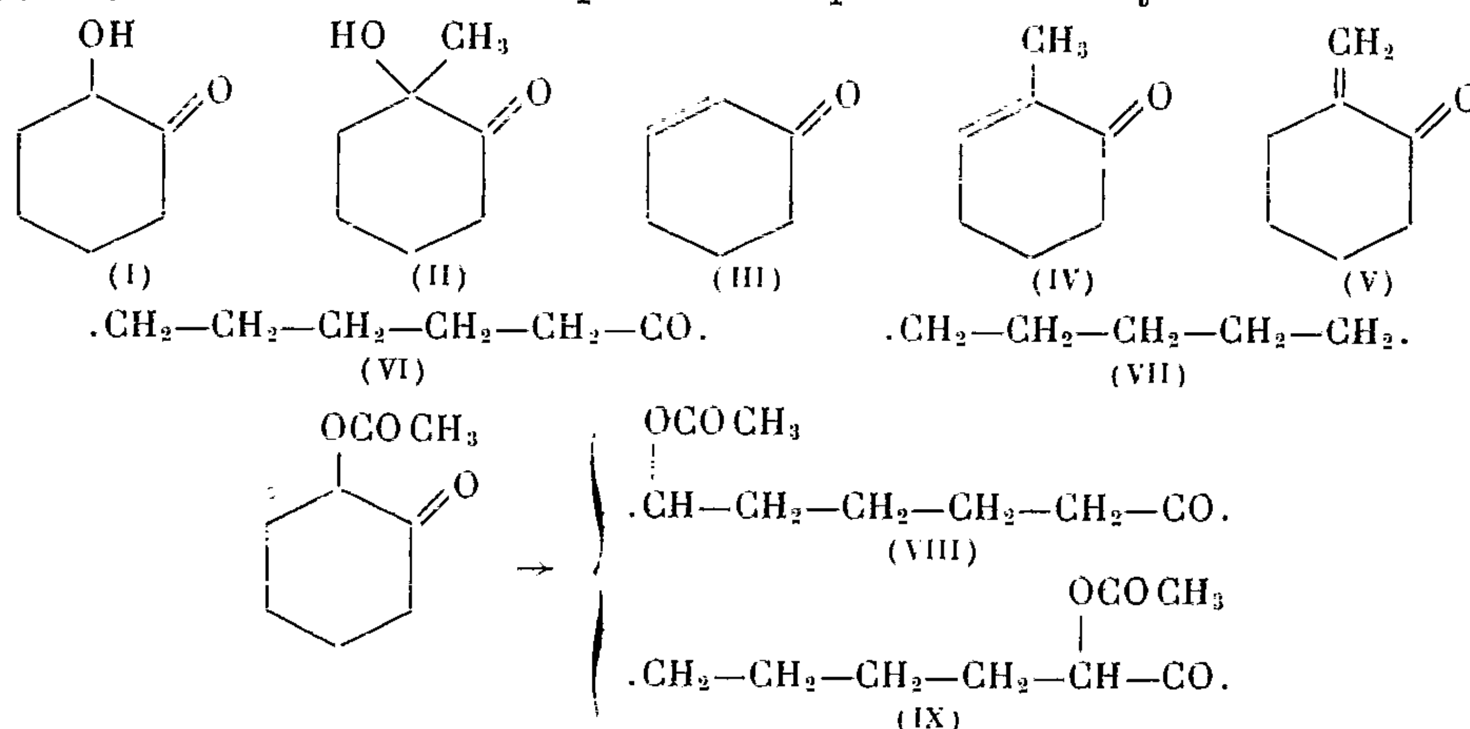
qui ne paraît avoir été utilisée qu'en série cyclohexanique ([1]), ([2]).

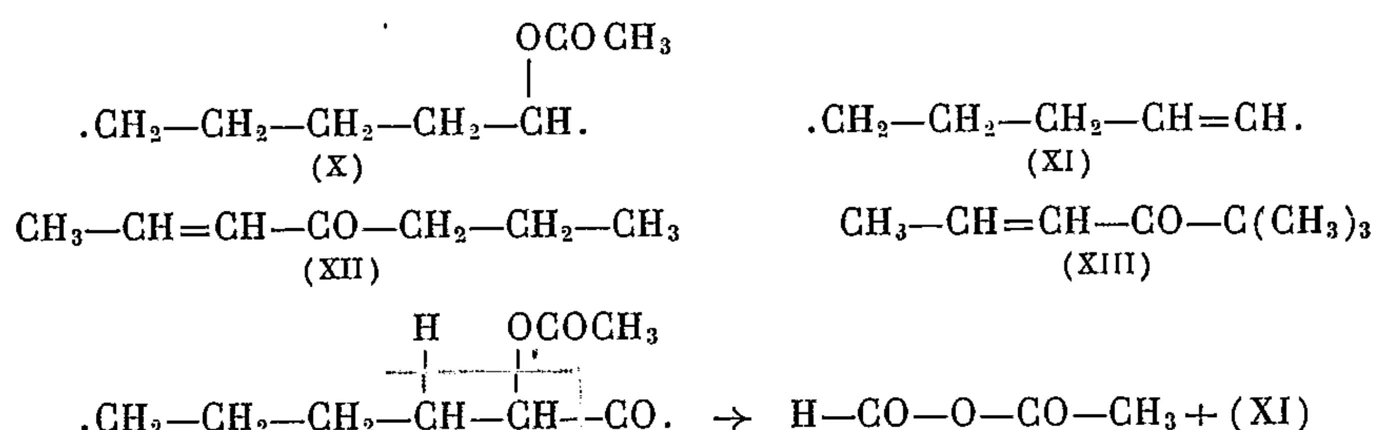
En série aliphatique, les meilleurs rendements sont obtenus à partir des α-cétols tertiaires (*voir* tableau I).

Tableau I.

| Cétols utilisés. | Cétones obtenues. | Rdt (%). |
|---|---|---|
| $CH_3-CH_2-CHOH-CO-CH_2-CH_2-CH_3$ | $CH_3-CH=CH-CO-CH_2-CH_2-CH_3$ | 47 |
| $(CH_3)_2CH-CHOH-CO-CH_2-CH(CH_3)_2$ | $(CH_3)_2C=CH-CO-CH_2-CH(CH_3)_2$ | 36 |
| $CH_3-CH_2-CHOH-CO-C(CH_3)_3$ | $CH_3-CH=CH-CO-C(CH_3)_3$ | 39 |
| $(CH_3)_2C(OH)-CO-CH_3$ | $CH_2=C(CH_3)-CO-CH_3$ | 65 |
| $(CH_3)_2C(OH)-CO-CH(CH_3)_2$ | $CH_2=C(CH_3)-CO-CH(CH_3)_2$ | 73 |
| $CH_3-CH_2-C(OH)(C_2H_5)-CO-C_6H_5$ | $CH_3-CH=C(C_2H_5)-CO-C_6H_5$ | 85 |

En série cyclohexanique, deux esters acétiques d'α-cétols ont été expérimentés : ceux de la cyclohexanol-1 one-2 (I) et de la méthyl-1 cyclohexanol-1 one-2 (II). Les rendements en cétones éthyléniques (III) et (IV) sont respectivement de 33 et de 21 %; mais à côté de ces produits normaux, on isole aussi des traces d'acide formique, du cyclopentène (30 %) à partir de (I) et des méthylcyclopentènes (14 %) à partir de (II); en outre, les gaz de pyrolyse renferment une quantité importante d'oxyde de carbone.





Par ailleurs, la pyrolyse de l'ester acétique de (II) fournit aussi de la méthylène-2 cyclohexanone (V) qu'on isole sous forme de son dimère (Rdt 15 %), décrit par E. N. Warnhoff et S. W. Johnson [3].

Le passage du cycle d'ordre 6 à celui d'ordre 5 ne s'explique pas par une décarbonylation de la cyclohexénone se formant par « déshydroxyacétylation » normale de l'ester acétique car, en faisant passer les vapeurs de (III) sur coton de verre chauffé à 450°, on récupère intégralement la cétone éthylénique.

Or, on sait que J. A. Dunn et K. O. Kutschke [4] ont constaté la formation de cyclopentane, en même temps que de pentène, par photolyse de la cyclohexanone; ces auteurs admettent la formation de radicaux pentaméthylènecarbonyle (VI) et pentaméthylène (VII).

Nous pouvons aussi supposer qu'à 450°, il y a formation des radicaux (VIII) et (IX), puis des radicaux (X) et (XI); le radical (XI) se cyclisant ensuite en cyclopentène.

La présence de petites quantités d'acide formique dans les produits de pyrolyse peut s'expliquer par une scission du radical (IX) en anhydride acétoformique et radical (XI). Comme cet anhydride doit être très peu stable à 450°, on ne retrouve surtout que ses produits de décomposition dont l'oxyde de carbone.

Parmi les cétones aliphatiques α-éthyléniques que nous avons préparées, certaines sont susceptibles de présenter l'isomérie géométrique; c'est le cas de l'*heptène*-2 *one*-4 (XII) et de la *diméthyl*-6.6 *hexène*-2 *one*-4 (XIII). Nous avons conclu à la formation des isomères trans pour les raisons suivantes :

— d'une part, les constantes physiques de la cétone (XII) préparée soit par pyrolyse, soit par action du chlorure de crotonyle trans sur le dipropylcadmium, sont identiques, ainsi que les points de fusion des dinitrophénylhydrazones;

— d'autre part, les spectres infrarouges des cétones (XII) et (XIII) présentent les mêmes bandes que celles signalées par Arnaud [4] pour les cétones α-éthyléniques trans, en particulier celle à 976 $cm^{-1}$ caractéristique du système —CH=CH— trans, alors que la bande 718-742 $cm^{-1}$ caractéristique du système —CH=CH— cis est absente.

Les détails de cette étude seront publiés dans un autre recueil.

(*) Séance du 21 décembre 1959.
(1) E. N. WARNHOFF et S. W. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 496.
(2) C. H. DEPUY, R. W. KING et D. H. FROEMSDORF, *Tetrahedron*, 7, 1959, p. 129.
(3) J. A. DUNN et K. O. KUTSCHKE, *Can. J. Chem.*, 32, 1954, p. 725.
(4) P. ARNAUD, *Thèse Grenoble*, 1956.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la méthyl-1 hydroxyméthylène-4 cyclohexène-1 one-3.* Note de MM. **François Boyer** et **Jean Décombe**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'*o*-méthylolcyclohexanone peut, en principe, s'obtenir par deux voies différentes : condensation directe du formol avec la cyclohexanone en milieu alcalin ([1]), ([2]), ([3]), ou condensation avec le formiate d'éthyle en présence de sodium, conduisant à l'hydroxyméthylène-cyclohexanone ([5]), qu'une hydrogénation sélective ultérieure devrait transformer en dérivé méthylolé.

Nous nous sommes proposé d'étendre ces résultats au cas des cyclohexénones : en fait, la méthyl-1 cyclohexène-1 one-3 d'un accès facile. Les expériences ont donné les résultats suivants :

1° La cyclénone en question n'a pas pu être condensée avec le formol ni en présence de carbonate de potassium, ni en présence de soude. Le remplacement du formol par le trioxyméthylène selon la méthode de Colonge ([4]) est également inefficace.

2° La condensation avec le formiate d'éthyle en présence de sodium dans l'éther se fait bien, mais avec un rendement de 30 % seulement, la réaction étant accompagnée d'une résinification importante. Des queues de distillation, on peut retirer une quantité assez petite d'un dimère de la cyclohexénone initiale.

3° L'hydroxyméthylènecyclohexénone bien que possédant trois fonctions susceptibles de fixer de l'hydrogène présente une remarquable résistance à l'hydrogénation catalytique et nous n'avons pas réussi à la transformer en méthylolcyclohexénone. Le catalyseur d'Adams est inopérant, le nickel de Raney est rapidement paralysé par suite de son attaque due au caractère acide du produit. Seul, le noir de platine permet une absorption lente d'hydrogène; mais la molécule se trouve coupée avec formation d'alcool méthylique et régénération de la cyclénone initiale.

La méthyl-1 hydroxyméthylène-4 cyclohexène-1 one-3 ne figure pas jusqu'à présent dans la littérature. C'est un liquide jaune pâle, très légèrement visqueux, bouillant à 113° sous 12 mm. Il est soluble dans les solutions alcalines.

*Analyse.* — $C_8H_{10}O_2$, calculé %, H 7,24; C 69,56; trouvé %, H 7,81; C 69,80.

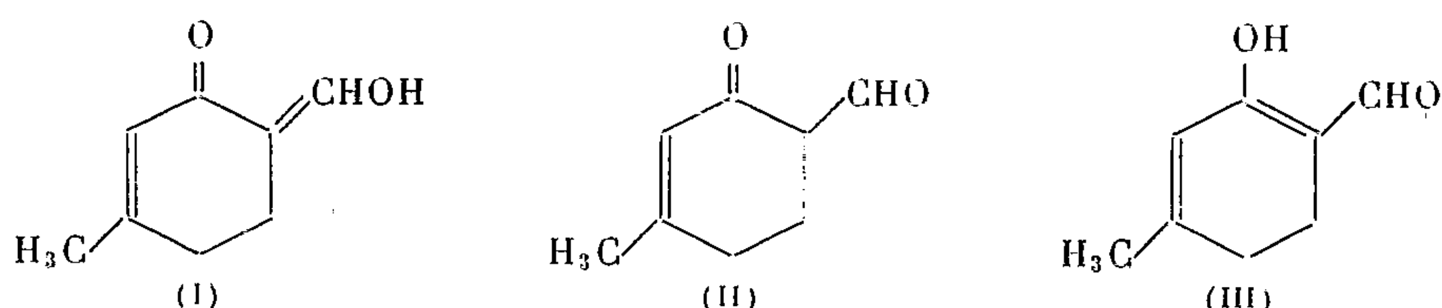
Le dimère qui l'accompagne bout à 200-220° sous 16 mm et fond à 72° (du benzène et l'éther de pétrole).

*Analyse.* — $(C_7H_{10}O)^2$, calculé %, H 9,09; C 76,30; trouvé %, H 9,57; C 75,88.

*Cryoscopie* (dans le benzène). — Calculé pour $(C_7H_{10}O)^2$, M = 220; trouvé, M = 225.

Remarquons que d'autres dimères de la méthyl-1 cyclohexène-1 one-3 ont déjà été décrits, mais aucun d'eux ne correspond à celui que nous avons obtenu : l'un fond à 112° ([6]), l'autre à 144-145° ([7]).

Tous les auteurs s'accordent pour donner aux produits de la condensation du formiate d'éthyle avec les cétones la structure d'un dérivé hydroxyméthylénique [formule (I)] mais, en réalité, trois formules tautomères sont possibles qui, dans le cas présent, sont les suivantes :




Sans doute ces trois formes peuvent-elles exister en équilibre, mais il est pratiquement impossible de déterminer éventuellement la composition de cet équilibre; la préparation de quelques dérivés caractéristiques n'apportent pas d'éclaircissements d'ordre qualitatif sur ce point.

*Action de l'aniline.* — Il se forme rapidement par mélange des réactifs un dérivé aniliné fondant à 177° (de l'alcool et l'eau), le rendement est de 80 %.

*Action du chlorure de benzoyle.* — La méthode de Schotten-Baumann fournit un benzoate fondant à 110° (de l'acétate d'éthyle).

*Action de la semicarbazide.* — En faisant réagir molécule à molécule le composé hydroxyméthylénique et la semicarbazide on obtient avec un rendement de 40 % seulement un composé fondant à 196° (de l'acide acétique et l'eau) titrant 23,66 % d'azote, ce qui correspond à une condensation avec élimination de deux molécules d'eau. Il s'agit donc d'une monosemicarbazone cyclisée.

*Action de l'isocyanate de phényle.* — Quelles que soient les proportions relatives de réactifs, on obtient toujours le même produit fondant à 196° (de l'oxyde de butyle) titrant 7,47 % d'azote, ce qui correspond à l'addition de deux molécules d'isocyanate de phényle sur une molécule d'hydroxyméthylénique. Comme aucune des trois formules envisagées ne permet la formation de diphényluréthane, le problème se pose de savoir où s'est fixée la deuxième molécule d'isocyanate de phényle. Selon toute vraisemblance, il s'est formé une fonction N-phénylcarbonamide en para de la fonction cétone.

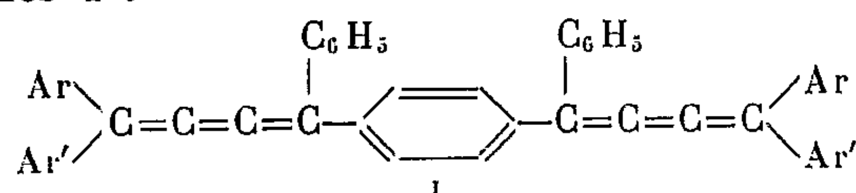
Nous poursuivons l'étude de ces composés.

(1) MANNICH et BROSE, *Ber. d. chem. Ges.*, 56, 1923, p. 833.
(2) GAULT, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 475.
(3) (4) COLONGE, DREUX et DELPLACE, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1637.
(5) WALLACH et STEINDORFF, *Liebig's Ann.*, 329, 1903, p. 117.
(6) RUCZIKA, *Helv. Chim. Acta*, 3, 1920, p. 785.
(7) W. TREIBS, *J. prakt. chem.*, 138, 1933, p. 299.

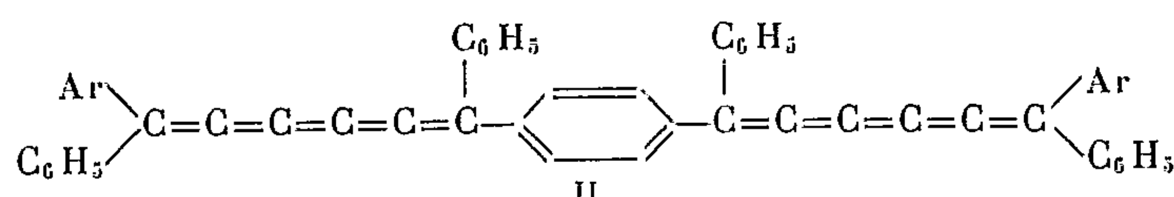
CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des cumulènes : dihexapentaènes.* Note (*) de M^me **Jacqueline Rauss**, MM. **Paul Cadiot** et **Antoine Willemart** transmise par M. Charles Dufraisse.

Un type nouveau de dihexapentaènes est décrit dans lequel les deux systèmes cumuléniques sont conjugués par l'intermédiaire d'un noyau aromatique.

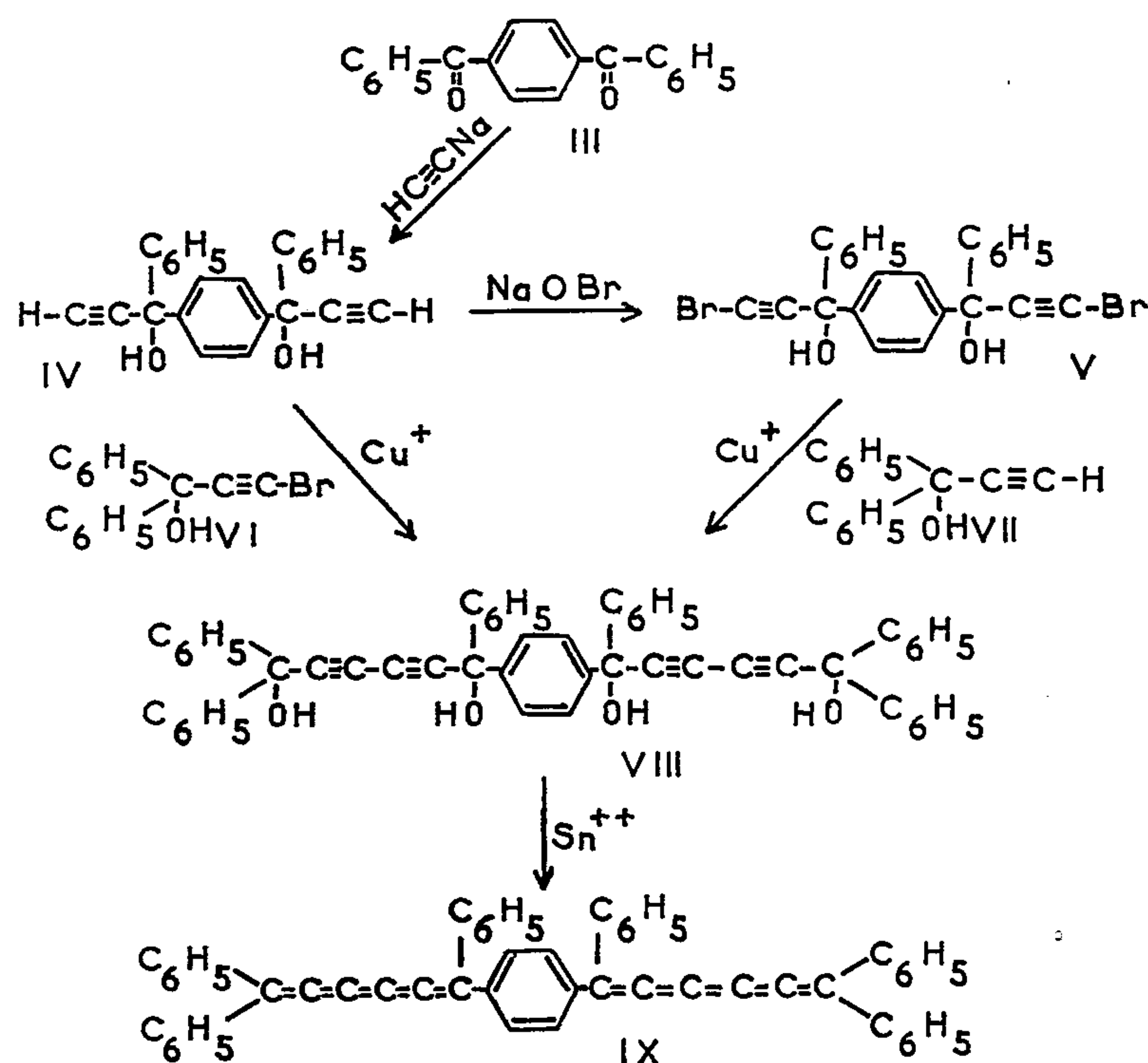
R. Kuhn et H. Fischer (1) ont récemment rendu publics leurs travaux sur les dibutatriènes I :



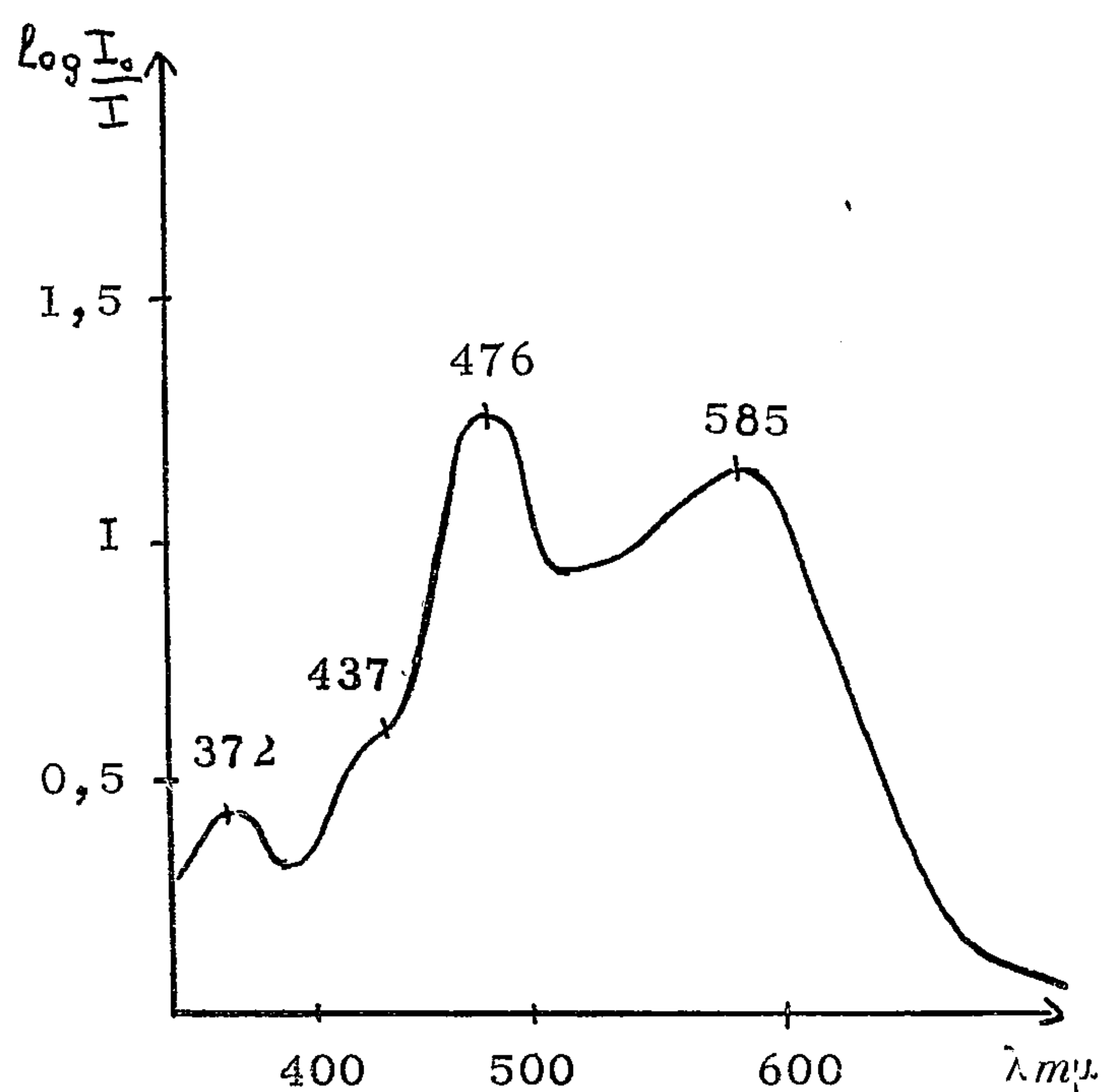
Ce fait nous conduit à décrire les premiers résultats de l'étude que nous avons entreprise sur les dihexapentaènes, en nous bornant présentement aux paraphénylène di(aryl-5 diphényl-1.5 hexapentaènes) II dont aucun représentant n'a encore été décrit.



Le schéma ci-dessous résume les différentes étapes de la synthèse du premier terme de cette série ($Ar=C_6H_5$), IX.



L'éthynylation de la téréphtalophénone III dans le mélange ammoniac liquide-N-méthylpyrrolidone par l'acétylure de sodium (2 h vers — 40°) fournit aisément le glycol IV (F 188°, Rdt 80 %, titrage de la fonction acétylénique vraie 99,5 %). La bromuration de ce glycol IV par l'hypobromite de sodium dans un mélange eau-N-méthylpyrrolidone-éther vers 0° fournit le glycol dibromé V [F 115°, Rdt 80 %, dosage spécifique du brome acétylénique ([2]) = 100,5 %]. La modification que nous avons apportée au mode opératoire original de F. Strauss et L. Kollek ([3]) en utilisant un solvant amidé résulte d'une étude récente sur la bromuration




des composés acétyléniques vrais insolubles dans l'eau ou difficiles à bromer ([4]) et s'est révélée fondamentale dans notre cas particulier. Le tétrol VIII est obtenu par double décomposition entre le diphénylpropynol VII et le composé dibromé V suivant la méthode décrite par W. Chodkiewicz ([5]) (F 226°, Rdt 85 %). Ce tétrol VIII peut également être préparé par double décomposition entre le glycol IV et le bromodiphénylpropynol VI, avec des résultats semblables. Le dihexapentaène IX se forme par réduction du tétrol VIII au moyen des sels stanneux en solution dans l'éther anhydre saturé d'acide chlorhydrique ([6]); la réduction dure environ 2 h vers 0° (F 485° avec décomposition, Rdt 85 %).

Le dicumulène IX se présente sous forme d'une poudre violet-noir; la figure ci-dessus montre l'allure de son spectre d'absorption en solution chloroformique.

Nous avons pu généraliser ces résultats en utilisant dans cette synthèse

non plus le diphénylpropynol VII, mais divers de ses dérivés *o*, *m* et *p*-substitués. Les tétrols du type VIII qui en résultent, non cristallisés, ont été réduits à l'état brut; les dihexapentaènes II ainsi formés sont des composés relativement stables se présentant sous forme de poudre microcristalline violet-noir. Ils sont purifiables par chromatographie sur alumine et recristallisables par dissolution dans le chloroforme et reprécipitation par l'acide acétique.

Le tableau ci-dessous résume nos résultats.

| Ar. | Dihexapentaènes II. Rdt (%) recristal. | $\lambda_{max}$ (mμ). | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5$— | 90 | 372 | 437 | 476 | 585 |
| *o*-Br.$C_6H_4$— | 78 | 371 | 442 | 467 | 580 |
| *m*-Br—$C_6H_4$— | 80 | 372 | 433 | 476 | 597 |
| *p*-Br—$C_6H_4$— | 85 | 375 | 432 | 492 | 600 |
| *p*-Cl—$C_6H_4$— | 87 | 373 | 440 | 478 | 595 |
| *m*-$CH_3O$—$C_6H_4$— | 80 | 372 | 442 | 479 | 596 |
| *p*-$CH_3O$—$C_6H_4$— | 80 | 377 | 431 | 486 | 599 |
| *p*-$NO_2$—$C_6H_4$— | 90 | 353 | 440 | 500 | 605 |

La position des maximums d'absorption précédents confirme dans leur ensemble les conclusions que nous avons précédemment tirées de l'étude des composés cumuléniques plus simples ([7]), ([8]).

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) R. Kuhn et H. Fischer, *Ber. Chem. Gesells*, 92, 1959, p. 1849.
(2) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et S. Prévost, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 298.
(3) F. Strauss et L. Kollek, *Ber. Chem. Gesells*, 63, 1930, p. 1868.
(4) N. Collignon, *Diplôme d'études supérieures* (sous presse).
(5) W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.*, 11, 1957, p. 852.
(6) R. Kühn et coll., *Ber. Chem. Gesells*, 71, 1938, p. 1510 et 88, 1955, p. 309.
(7) P. Cadiot, *Ann. chim.*, 1, 1956, p. 214.
(8) J. Godineau, P. Cadiot et A. Willemart, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2499.

GÉOLOGIE. — *Géologie de la dorsale comprise entre la Vermenagna et le Val Grande et du massif Bric dell'Omo-Monte Sape (Province de Cuneo, Italie).* Note (*) de M. **André Guillaume**, présentée par M. Paul Fallot.

Au Nord-Est du col de Tende, le Val Vermenagna et son affluent le Val Grande entament profondément les terrains sédimentaires du revers nord-est de l'Argentera et en permettent une étude détaillée.

La couverture sédimentaire du massif cristallin est plus ou moins décollée au niveau du Trias et son Flysch est lui-même décollé à sa base. Sur cet autochtone viennent reposer :

1° l'unité qui est la prolongation de l'unité du col de Tende *sensu lato* ([1]) et qui est considérée comme parautochtone;

2° des unités dilacérées, prolongation de celles intercalées plus au Sud-Est dans le bassin de la Brigue de Tende et de Triora ([2]) entre l'autochtone et la nappe du Flysch à Helminthoïdes;

3° l'unité briançonnaise du Monte Vecchio, pendant sur le versant gauche de la Vermenagna de l'unité du Marguareis.

*Unité du col de Tende.* — La série stratigraphique de cette unité débute par des couches rouges et jaunes du Trias supérieur et du Rhétien. Ces couches sont surmontées par quelques bancs de calcaires dolomitisés lumachelliques à Bivalves qui passent à des bancs calcaires, bien lités attribuables au Lias inférieur. Cet ensemble est visible dans le Vallone Matlas où le Lias à Gryphées signalé plus au Nord-Ouest par S. Franchi ([3]) n'apparaît pas.

Le Jurassique supérieur est constitué par des calcaires marmoréens. A Tetto Verna on trouve à sa base un calcaire lumachellique à Gastéropodes et Polypiers dont l'âge reste à préciser.

Le Crétacé est représenté dans les barres de Boaires (M. Lanteaume) ([2]) par des calcschistes sénoniens reposant directement sur le Jurassique. Il est inconnu dans la région de Limonetto. Il existe au Nord-Ouest du Vallone Valet où l'on distingue le Crétacé inférieur calcaire massif bleu, le Crétacé moyen, en calcaire gréseux, et les calcschistes du Sénonien. R. Malaroda ([4]) a montré que le Crétacé est très développé dans la région d'Entracque.

Sur cette série mézozoïque, le Nummulitique repose en discordance. Comme dans les régions sud-orientales, il comporte un conglomérat de base lutétien à éléments cristallins, un Lutétien-Bartonien gréso-calcaire passant insensiblement à un Flysch sombre.

Les becs Baral et Matlas constituent deux petites imbrications dans l'unité du col de Tende. Ils se prolongent vers le Nord-Ouest par le flanc normal, replissé et faillé d'une zone synclinale à cœur de Flysch dont le flanc inverse est complètement laminé à hauteur de Tetto Folchi et se

développe considérablement au Nord-Ouest pour former la Costa del Sapé. Cette zone synclinale du Monte Sapé se prolonge au Nord-Ouest ([4]) par la Cima Pissousa et la Cima Saben (complesso II de Malaroda).

*Complexe inséré entre l'unité du col de Tende et le Trias briançonnais du Monte Vecchio.* — A l'Ouest de Santa Anna, le Valle du Locia et ses affluents permettent d'observer sur le Flysch sombre de l'unité du col de Tende la superposition des ensembles suivants : du Sud-Ouest au Nord-Est.

1° calcaires massifs bleus passant à une série à faciès Flysch avec intercalation de bancs calcaires. L'ensemble offre un microfaciès Crétacé supérieur identique à celui des klippes du bassin de Triora (M. Lanteaume);

2° calcaire en plaquettes du Sénonien dont les relations avec l'ensemble I ne peuvent être précisées à cet endroit;

3° quelques mètres de calcaires dolomitiques triasiques;

4° série à faciès Flysch avec bancs schisteux verts et bruns et banc gréseux verdâtre, dont le faciès mime celui du complexe de base du Flysch à Helminthoïdes. L'âge de cet ensemble reste à préciser;

5° liséré de cargneules;

6° calcaires en plaquettes du Sénonien;

7° masse calcaire du Bric Castea comprenant du Dogger, du Malm rappelant par endroits le faciès de Guillestre, du calcaire à débris reposant sur la surface indurée du Malm et d'âge barrémo-aptien probable, et enfin du Sénonien.

A l'Est de Tetto Folchi, la prolongation du Flysch crétacé prend en écharpe le synclinal du Monte Sapé, reposant sur le flanc normal, puis sur le flanc inverse de celui-ci.

Sur le revers nord-est du Bric Castea, le Valle Arpiola a creusé son lit dans du Flysch noir à noyaux nummulitiques où passe une zone d'écrasement marquée par du calcaire sénonien, du calcaire jurassique, des couches schisteuses rouges cuivrées et un liséré de cargneules. Cette zone rappelle celle des Selles Vieilles ([5]) et se retrouve à l'Est de Tetto Folchi.

*Unité briançonnaise du Monte Vecchio.* — Cette unité comprend à sa base du Trias à faciès briançonnais. L'ampleur de son chevauchement ne peut être précisée à cet endroit.

*Conclusions.* — L'unité du col de Tende, très réduite à hauteur du col de Tende même, acquiert au Nord-Ouest une structure nette en grands anticlinaux et synclinaux. Simultanément, le Flysch crétacé, bien développé sur le revers nord-est du bec Baral, perd de son importance vers le Nord-Ouest. De même, la série de Bric Castea s'effile complètement. Ceci souligne l'ampleur et l'importance des dilacérations affectant, dans cette région, les terrains allochtones.

D'autre part, l'épaisse série du Flysch à Helminthoïdes n'est plus représentée ici. Tout au plus une analogie de faciès permet-elle de rapprocher

les couches de l'ensemble IV du complexe de base de cette série.

Enfin, on retrouve ici le prolongement de la zone des Selles Vieilles sous le front du Briançonnais.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) P. FALLOT et M. LANTEAUME, *Bull. Serv. Carte géol. Fr., C. R. coll. camp.*, 1955; 54, n° 250, 1956, B, p. 35-66.

(2) M. LANTEAUME, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 8, 1958, p. 651-674.

(3) *Boll. R. Com. geol. Italia*, 25, 1894, p. 31-83.

(4) S. MALARODA, *Mem. Ist. geol. miner. Univ. Padova*, 20, 1957.

(5) FALLOT et M. LANTEAUME, *Bull. Serv. Carte géol. Fr., C. R. coll. camp.*, 1954, 53, n° 246, 1955, p. 45-75.

GÉOLOGIE. — *Sur le Quaternaire fluvio-glaciaire de la Bièvre-Valloire.* Note de M. **Marcel Gigout**, présentée par M. Paul Fallot.

Trois plaines fluvio-glaciaires également encastrées l'une dans l'autre, séparées par des périodes de pédogenèses différentes, marquent trois glaciations distinctes (*cf.* Mindel, Riss, Würm); une glaciation plus ancienne, au moins aussi étendue, est décelable.

Guidé surtout par les travaux récents et minutieux de F. Bourdier, j'ai entrepris de me faire une opinion sur le Quaternaire de Bièvre-Valloire. J'y vois l'*emboîtement* de trois plaines fluvio-glaciaires *semblables*; chacune comprend une zone de basses buttes morainiques, passant à une plaine alluviale; généralement les buttes morainiques ne sont qu'un enduit sur des alluvions de progression. Chaque ensemble réalise un aplanissement par dépôt. La notion de « vallum morainique » linéaire est inapplicable ici.

La vallée affluente des Eydoches trouble un peu la régularité du dispositif, ayant édifié au confluent deux cônes alluviaux emboîtés qui surélèvent localement les terrasses.

La plus ancienne plaine fluvio-glaciaire assez bien conservée est déjà profondément encaissée dans le plateau villafranchien de Chambarand-Bonnevaux. Il en reste : les moraines de Beaufort-Thodure qui passent à la terrasse de Marcollin, et les moraines de Pajay maintenant séparées de la terrasse des Olivières-Tourdan. C'est l'interprétation du 80 000$^{e}$ géologique; à l'appui, je signale que la terrasse de Marcollin montre, à 1 km Nord-Nord-Ouest de l'église, une altération superficielle d'argile rouge vif, épaisse de 2 à 3 m, donc de type *ferretto*, comme la terrasse de Tourdan.

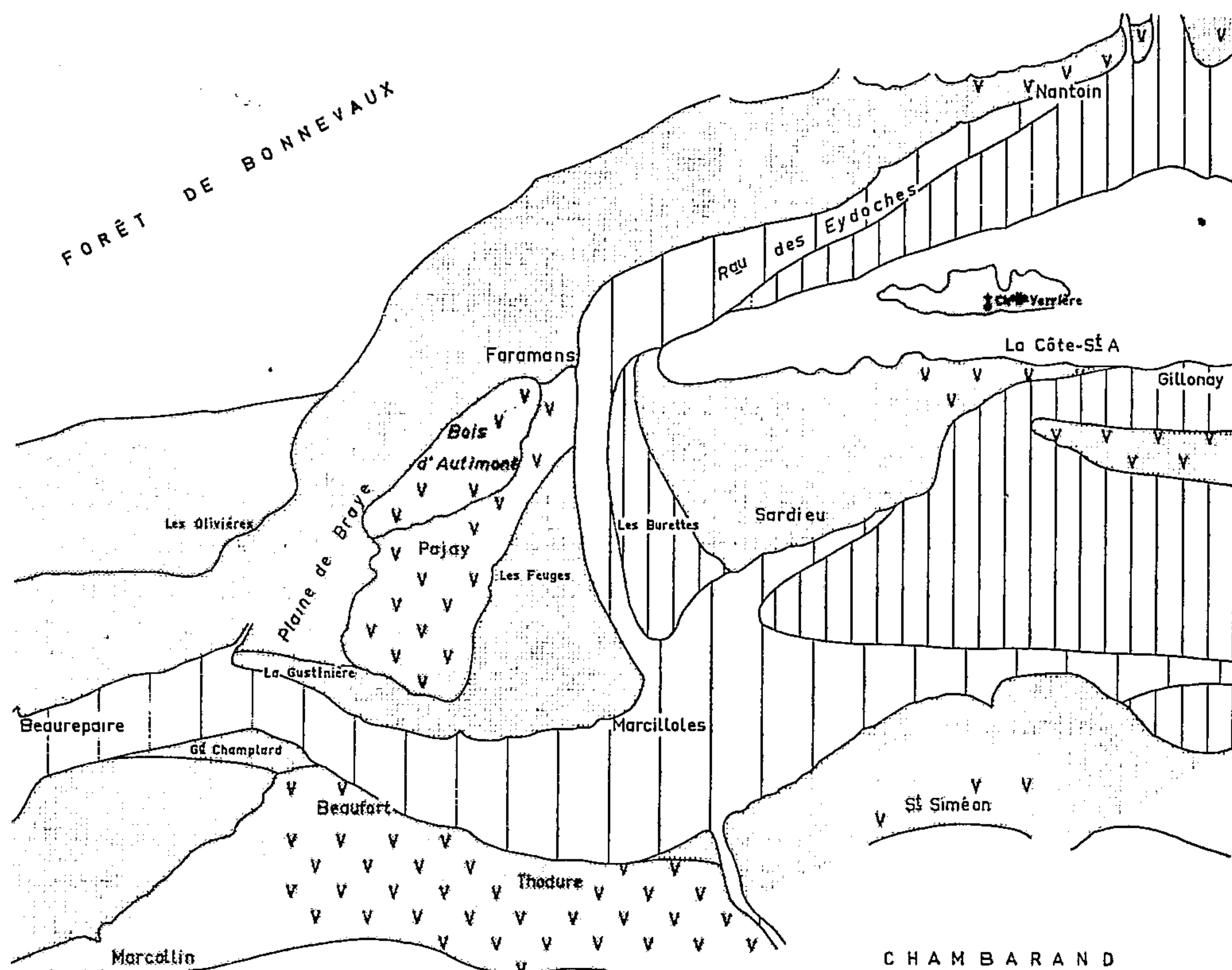
Lors du retrait subséquent des glaces, la plaine fluvio-glaciaire a été disséquée par un important creusement fluvial, responsable des larges chenaux où nous trouvons encastrées les alluvions ultérieures. C'est de cette époque que date l'isolement du lambeau morainique de Pajay; la colline du bois d'Autimont l'a protégé de l'érosion par l'affluent des Eydoches, qui coulait de part et d'autre, en deux bras. Une étape intermédiaire dans le creusement est attestée par la terrasse d'Agnin, qui est encaissée dans celle de Tourdan à l'amont de Sonnay, mais la recouvre à l'aval, pour aboutir à l'altitude 200 m au confluent de la vallée du Rhône (le lit d'inondations du Rhône est à 130-135 m). Je ne saurais dire, pour ma part, si cette terrasse d'Agnin est locale ou climatique.

Il est logique d'attribuer la genèse pédologique du *ferretto* à la phase de rémission morphogénétique de l'interglaciaire.

La glaciation suivante a déposé les moraines de La Côte-Saint-André : moraines de fond du Not, moraines latérales de La Frette, de Saint-Siméon; dans la vallée des Eydoches, celles de Nantoin. Les terrasses correspondantes forment les surfaces de Sardieu, les Feuges, les plaines

de Faramans et de Braye, puis la surface de Lapeyrouse qui se prolonge jusqu'à l'altitude 170 m au confluent du Rhône. C'est également l'interprétation du 80 000$^{e}$ géologique. On remarquera que cette seconde plaine alluviale est partout séparée du lambeau de moraines de Pajay par un net coteau d'érosion, bien que les apports de l'affluent des Eydoches aient édifié un cône étalé au confluent.

Une nouvelle phase de creusement important a réalisé les chenaux où




Partie centrale de la vallée de Bièvre-Valloire; croquis géologique. Les contours suivent tous des coteaux d'érosion fluviale ou glaciaire. En grisé foncé, le Günz probable. En grisé moyen, grisé clair, et rayé serré, restes des plaines fluvio-glaciaires encastrées (*cf.* Mindel, Riss, Würm). En rayé lâche, chenaux creusés au début du retrait würmien. Surcharge de V sur le relief morainique.

nous trouvons les alluvions suivantes (würmiennes). Les moraines ont été largement déblayées; il n'en reste que des bandes sur les bords des vallées, et le lambeau du Not, allongé dans le sens de l'écoulement fluvial. La confluence des deux vallées se produisait à Marcilloles; à partir de là, le chenal était étranglé; il conserve le témoin d'une étape de creusement sous la forme d'une terrasse du Grand Champlard et de la Gustinière; puis le chenal s'élargissait à nouveau à Lapeyrouse.

A l'interglaciaire suivant, l'altération superficielle a été moins puissante : 1,5 à 2 m de paléosol rougeâtre.

La dernière avancée glaciaire est restée cantonnée à l'entrée des vallées : moraines de Rives, plaine de Bièvre recevant les cônes étalés du Grand-Lemps et de Colombes, qui repoussaient le collecteur principal sur le bord sud de la vallée. Les alluvions emplissent presque le chenal de Gillonay; on les retrouve aux Burettes, puis, après une longue interruption dans l'étranglement de Beaufort, au débouché de la vallée, où elles forment surtout la terrasse de Saint-Rambert-d'Albon, d'altitude 155 m au confluent. Bien que ces surfaces soient dispersées, leur identification est aisée, parce qu'elles ont toutes la même altération superficielle, d'âge post-glaciaire, en paléosol rougeâtre épais de 0,5 à 1 m.

Au retrait définitif des glaces, des chenaux ont commencé à se creuser sur toute la longueur de la plaine; mais le ruissellement a été bientôt très atténué, l'Isère en prenant la plus grande part, de sorte que le réseau hydrographique actuel n'est que faiblement encaissé dans la terrasse würmienne : à Saint-Rambert-d'Albon, il se termine au-dessus du Rhône par une terrasse à 140-145 m.

Outre les trois plaines fluvio-glaciaires encastrées, il y a des indices d'au moins une glaciation plus ancienne. La moraine du bois d'Autimont constitue, ou recouvre, une colline massive qui, en dépit de l'érosion qu'elle a subie, dépasse d'une quarantaine de mètres *le sommet* des buttes morainiques de Pajay et de l'église de Faramans. Comme l'a vu F. Bourdier, c'est apparemment un corps étranger, antérieur aux moraines de Pajay. D'autre part, il existe de la moraine vraie à La Chapelle-Verrière, perchée à 190 m au-dessus des moraines de La Côte-Saint-André, ce qui semble exclure son attribution au glacier de Pajay.

Tous ces épisodes glaciaires sont séparés par des phases d'érosion et des encastrements d'importances comparables. Les trois derniers conservent des altérations pédologiques bien distinctes, qui témoignent d'intervalles climatiques relativement chauds. Je ne crois pas qu'on puisse minimiser un épisode glaciaire plutôt qu'un autre, en faisant un stationnement de retrait ou une avancée accessoire. On s'est fourvoyé en parlant de « moraines intermédiaires ».

Ne connaissant pas personnellement l'avant-pays septentrional des Alpes, je ne me porte pas garant des rapprochements suivants. L'attribution du dernier ensemble au Würm n'est guère discutée. La glaciation antérieure, de La Côte-Saint-André, serait rissienne, et celle de Beaufort-Pajay mindélienne. A. Penck avait déjà reconnu son Riss dans l'altération de la terrasse de Beaurepaire et son Mindel dans le *ferretto* de celle de Tourdan; au Piedmont également le *ferretto* scèle du fluvio-glaciaire dit mindélien. Le Günz probable du bois d'Autimont se serait avancé au moins aussi loin que le Mindel.

(*Faculté des Sciences, Lyon.*)

AÉRONOMIE. — *Nuages artificiels de sodium. Diffusion multiple de la lumière de résonance.* Note (*) de M. **Jacques-Émile Blamont**, présentée par M. André Danjon.

Au point de vue optique, le caractère principal des nuages de sodium décrits dans une Note précédente ([1]) est d'être le siège d'une diffusion multiple importante : la lumière émise par le nuage n'est pas constituée uniquement de photons de résonance émis par les atomes de sodium aussitôt après leur excitation par le faisceau incident de lumière solaire, mais, comme l'épaisseur optique $k_l$ du nuage est forte, un photon de résonance est absorbé et réémis plusieurs fois par les atomes du nuage avant de parvenir à l'observateur. Les propriétés de la lumière émise (largeur de raie, rapport $D_2/D_1$, polarisation) sont modifiées par rapport à ce qu'elles seraient en l'absence de diffusion multiple. Si l'on dispose d'un modèle théorique, la mesure de cette modification permet de mesurer $kl$, c'est-à-dire la concentration en atomes de sodium en chaque point et chaque moment.

Notre modèle théorique, qui sera publié de façon détaillée ([2]), assimile le nuage à un long prisme de base carrée éclairé normalement à l'une de ses faces par un faisceau d'intensité I, égale pour les deux raies D, et renfermant $N_1$ atomes de sodium par centimètre cube. Le transfert de rayonnement dans cette enceinte est décrit par une équation aux dérivées partielles obtenue en généralisant la théorie de Milne. La solution, pour des conditions aux limites adaptées au problème, fournit $N_2$ nombre d'atomes de sodium excités par centimètre cube, en tout point de l'enceinte, sous forme analytique.

1. *Rapport d'intensité* $D_2/D_1$. — La figure 1 *a* montre la courbe obtenue d'après ce modèle donnant la variation en fonction de $kl$ du rapport $D_2/D_1$ dans la lumière observée à 45° de la direction d'excitation; on voit qu'il passe de 2 à 1 lorsque $kl$ varie de zéro à l'infini.

Nous avons mesuré ce rapport sur les deux nuages avec un interféromètre de Fabry-Perot (diamètre, 7 cm; séparation, 1 mm calculée pour anti-coïncidence des deux systèmes d'anneaux $D_1$ et $D_2$, placé derrière une lunette afocale de grandissement 7). Par exemple sur le premier nuage, sept mesures ont été obtenues; le rapport passe de 1,10 (5 mn après le début de l'éjection; altitude, 115 km) à 1,40 (25 mn après le début; altitude, 105 km) montrant, d'après la figure 1 *b*, que $kl$ a varié de 30 à 3.

2. *Largeur de raie.* — La méthode consiste à mesurer l'absorption de la lumière du nuage par de la vapeur de sodium ([3]), en prenant trois photographies du nuage à travers trois cuves à faces parallèles, la 1$^{re}$ vide, la 2$^{e}$ et la 3$^{e}$ remplies de vapeur de sodium à 147 et 200° C (absorption

nulle, partielle et totale). L'absorption ne dépend que de la largeur de la raie incidente et permet donc de déterminer cette dernière.

En principe, la largeur d'une raie de résonance optique ne dépend que de l'effet Doppler. Les mesures de diffusion présentées dans [1] montrent que l'équilibre thermique est atteint rapidement dans le nuage, donc la mesure de la largeur de la raie devrait permettre la mesure de la température dans la haute atmosphère.

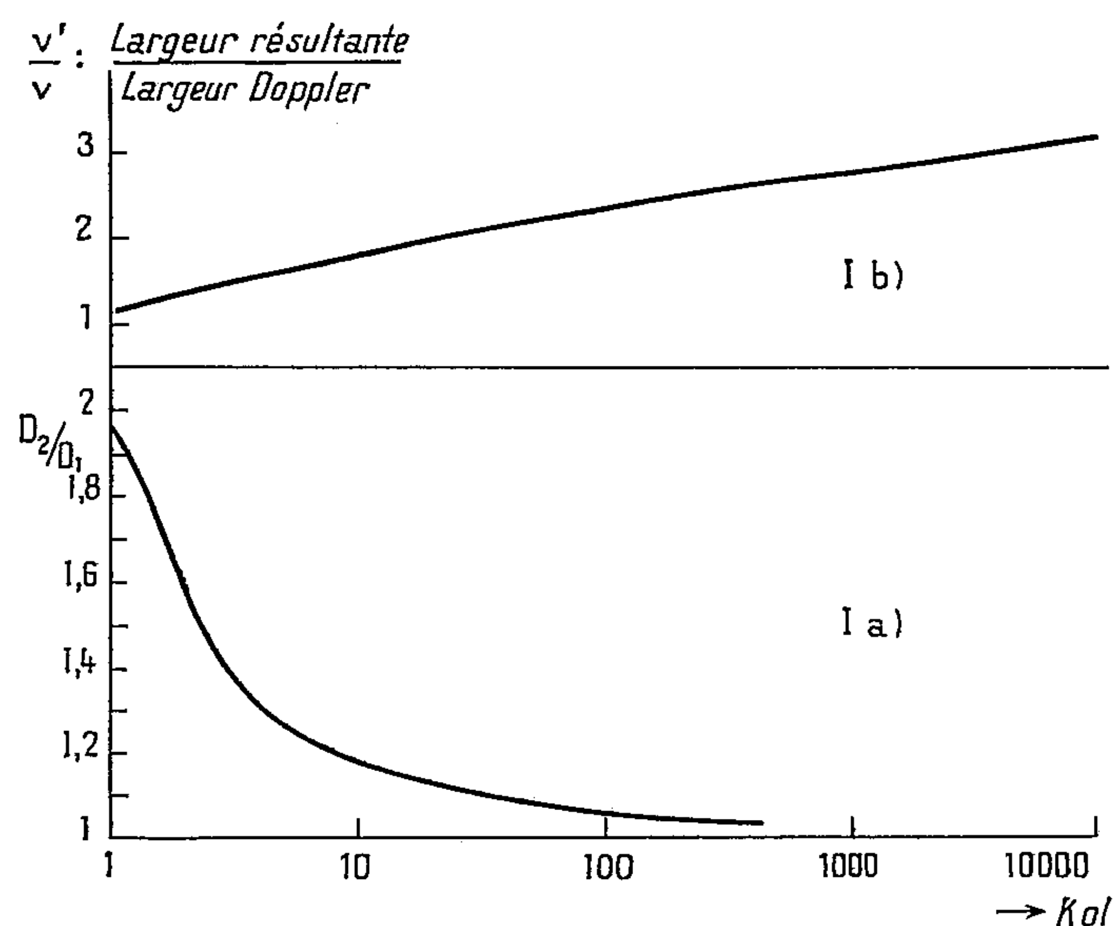



Fig. 1.

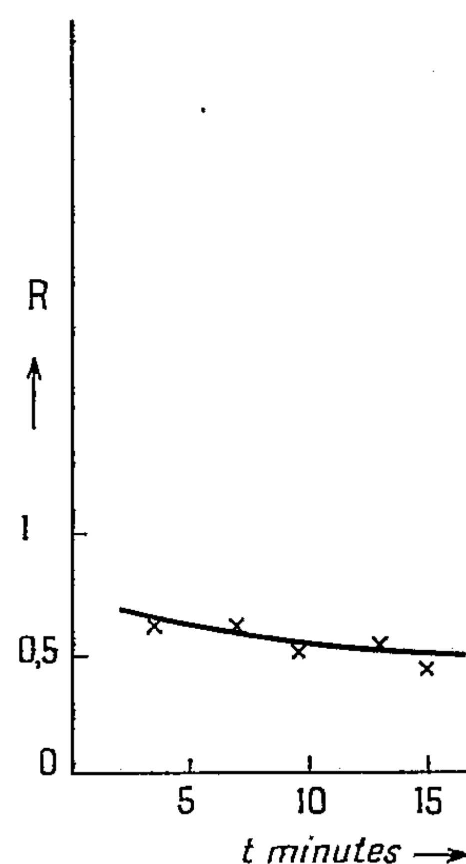



Fig. 3.

En fait, la raie est élargie dans le nuage par une autoabsorption, due à la diffusion multiple, beaucoup plus intense au centre de la raie Doppler que sur les ailes. Nous avons calculé approximativement l'élargissement (rapport de la largeur apparente à la largeur Doppler) en fonction de *kl* (*fig.* 1 *b*).

De très nombreuses mesures d'absorption ont été obtenues. Les clichés de la figure 2 représentent deux exemples d'absorption lors de l'expérience du 10 mars 1959 : l'une 2 mn après le début de l'éjection (absorption faible, même dans la cuve la plus chaude, raie large), l'autre à la fin (absorption totale dans la cuve la plus chaude, raie plus fine). La figure 3 représente l'évolution du facteur de réduction par absorption en fonction du temps à l'altitude Z = 113 km. On voit que la largeur diminue dans le temps par suite de la disparition du sodium et tend vers une limite correspondant à la largeur Doppler. La largeur n'atteint pas cette limite, et il n'est donc pas possible d'en déduire la température. D'autres courbes analogues ont été obtenues pour différentes altitudes. L'imprécision des mesures provient de la difficulté des mesures photométriques sur films.

La largeur des raies d'émission est exactement celle que notre modèle prévoit pour des *kl* déduits des mesures du rapport $D_2/D_1$. Nos mesures

mettent en évidence la diffusion multiple, prouvent la valeur de notre modèle théorique, permettent la détermination du nombre d'atomes de sodium par centimètre cube, et montrent que la détermination de la température de la haute atmosphère est possible par la méthode d'absorption, à condition de projeter une quantité de sodium 10 fois moins grande qu'au cours de nos expériences (4 kg).

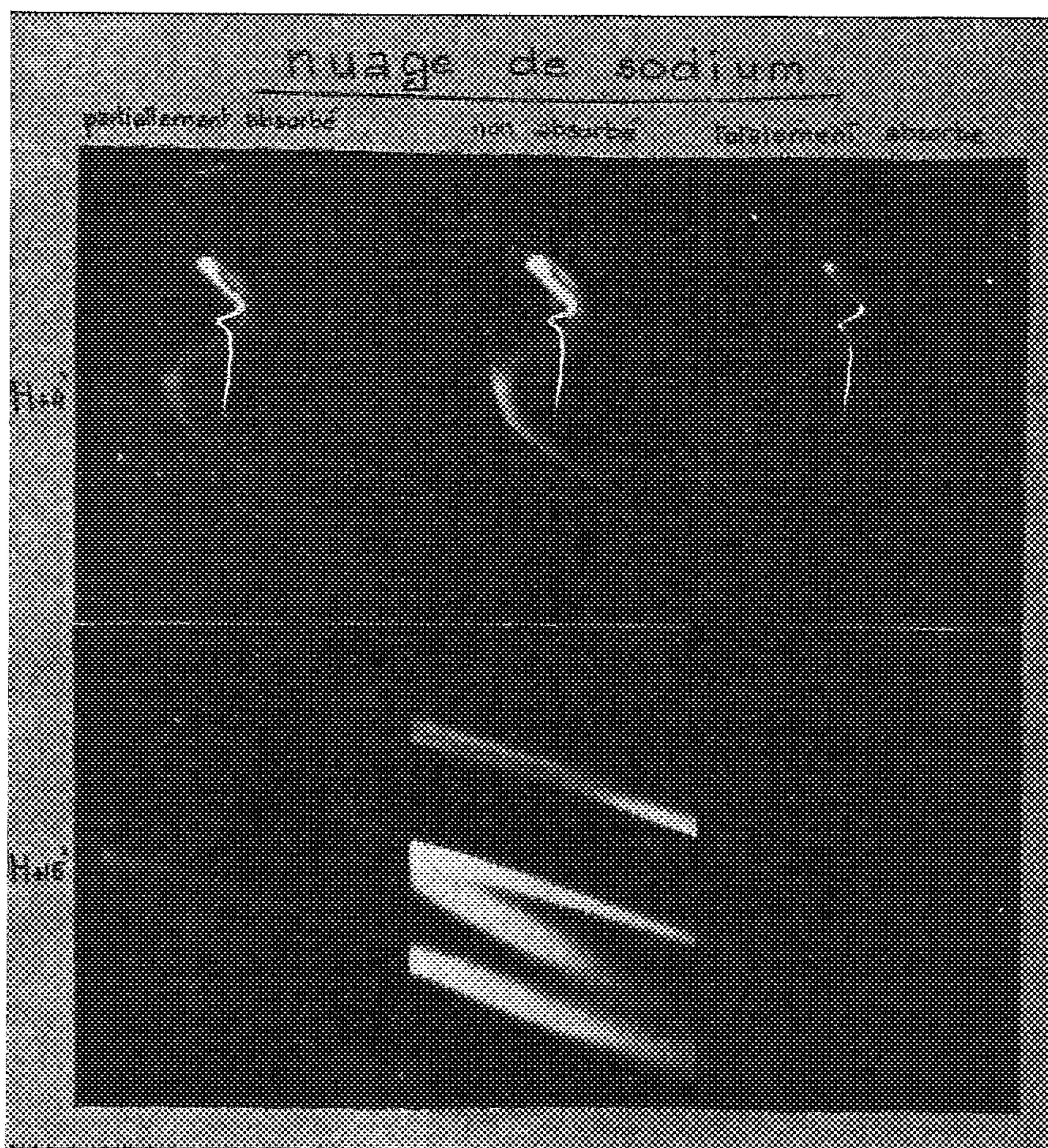



Fig. 2.

Une étude détaillée des résultats sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) J. E. BLAMONT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1248.

(2) C. COHEN-TANNOUDJI (sous presse).

(3) J. BRICARD et A. KASTLER, *An. géophys.*, 1, 1944, p. 53.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude morphologique d'une poire prolifère*, Pirus communis *L.* Note (*) de Mme RENÉE PRELOUZAT, présentée par M. Lucien Plantefol.

La prolifération qui s'est produite sur une poire peut être expliquée par des phénomènes de régénération au niveau de l'anneau initial; une croissance de type végétatif se serait poursuivie au-dessus du premier verticille de sépales.

Il nous a été donné d'examiner une monstruosité sur une poire. Ce fruit, arrivé à maturité, bosselé et allongé, présente plusieurs niveaux de développement. A chaque niveau, *les pièces rencontrées sont des sépales* (*fig.* 1, 2 et 3); près de deux sépales seulement, au premier verticille, deux pétales étaient insérés. Parmi les pièces florales enchevêtrées au niveau de « l'œil », quatre pétales et six étamines desséchés ont pu être nettement reconnus (ce peut être là des nombres minimaux). Quatre carpelles occupent une place réduite très près du sommet (*fig.* 4 et 5) et les cordons conducteurs, en position axiale, remontent à l'intérieur de ce fruit jusqu'au niveau inférieur des loges. *Aucune autre trace d'étamines ou de carpelles n'a été retrouvée en dessous du groupe terminal.*

Dans les types de proliférations habituellement rencontrés chez les fleurs de Rosacées des organes reproducteurs sont ébauchés avant la reprise du développement. Mais dans ce cas, la prolifération, très particulière, s'est produite, à chaque fois, tout de suite après la naissance des sépales.

Des travaux phyllotaxiques et ontogéniques nous serviront de base pour essayer d'imaginer les étapes successives qui ont amené l'élaboration de cette poire. L. Plantefol ([1]) a montré que les sépales provenaient du fonctionnement ultime de l'anneau initial; ils se répartissent sur les hélices foliaires avec les mêmes lois que les feuilles sur l'axe végétatif. Nous avons observé l'ontogénie de la fleur d'une Rosacée, l'*Agrimonia eupatoria* L. ([2]), très proche en structure de la fleur du Poirier. Les sépales prennent leur origine dans l'anneau initial, puis viennent les pétales et l'anneau initial ne se régénère plus; c'est la partie apicale axiale du méristème de la fleur, le méristème d'attente, qui fournit les étamines et en dernier les carpelles. Rauh et Reznick donnent dans une publication ([3]) des figures montrant les stades de la construction normale de la fleur du Poirier; ces images laissent penser à un fonctionnement analogue à celui étudié chez l'Aigremoine.

*Etude phyllotaxique.* — L'étude phyllotaxique d'une anomalie est parfois délicate; le relevé (voir *fig.*) a été facilité par la délimitation nette des segments de sépales qui habituellement ne sont pas reconnaissables. Les deux hélices foliaires normales ne suffisent pas à expliquer la consti-

tution de ce fruit. Ainsi une tendance à la fasciation a accompagné la prolifération. Parmi les possibilités d'interprétation qui se présentaient, le tracé le plus simple fait intervenir les *deux hélices foliaires au premier verticille* et, après deux dédoublements de centres générateurs (en B′ et en J) *quatre hélices foliaires pour les derniers sépales du sommet*

2 hélices { F, A, B, B′, < G, H, N, N′ ; K, L, M, }
{ C, D, E, I, J, < O, O′ ; P, Q, Q′ } 4 hélices

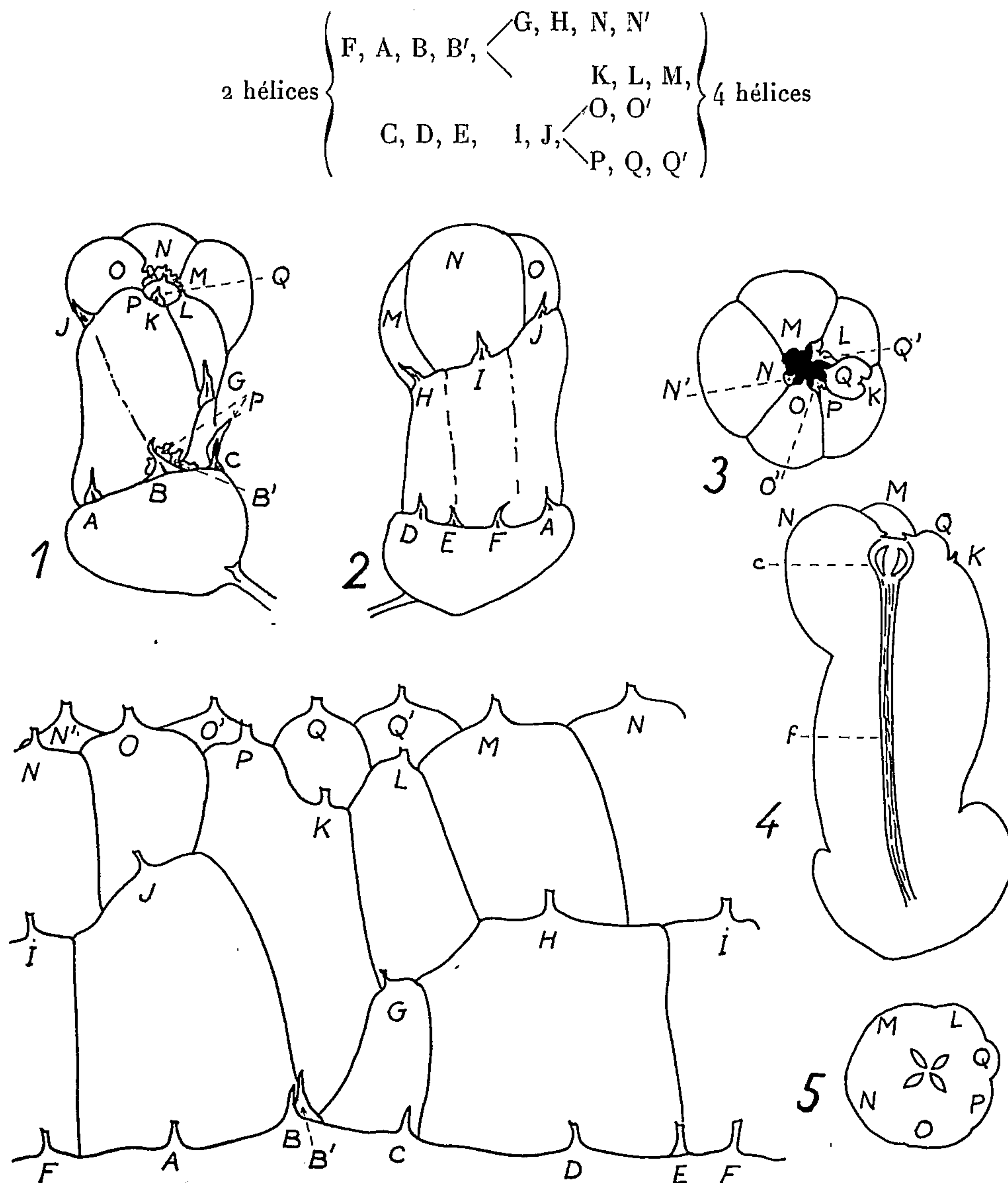



Fig. 1, 2 et 3. — Morphologie extérieure de la poire prolifère.
A, B, B′, C, ..., numérotation arbitraire des sépales rencontrés. Près des sépales B et C se trouvent des pétales (P). La figure 3 montre la poire vue de dessus, seuls les sépales ont été représentés.

Fig. 4. — Section longitudinale. Les carpelles (C) sont en position apicale et le trajet des faisceaux conducteurs (f) remonte jusqu'à leur niveau.

Fig. 5. — Section transversale. Il y a quatre carpelles au centre.
Relevé phyllotaxique, indiquant la disposition des sépales et le mode de contiguïté de leurs segments.

*Essai d'interprétation du fonctionnement.* — L'anneau initial a donné, tout d'abord, un verticille de six sépales (A, B, C, D, E, F). Près du sépale C s'insèrent deux pétales, de même près du sépale B. Par ces formations nouvelles, on allait vers l'achèvement de la fleur. Mais, directement au-dessus du sépale B et de ses deux pétales, légèrement décalé vers la droite, un nouveau sépale B′ apparaît. Il est nécessaire qu'alors une régénération de l'anneau initial soit intervenue, car une nouvelle série de sépales (G, H, I, J) matérialise ce regain d'activité. L'anneau initial s'est restauré une seconde fois pour donner un troisième niveau de sépales (K, L, M, N, O, P). Au sommet, trois sépales plus récents (N′, O′, Q′), aux bords minces d'aspect pétaloïde, mais possédant une insertion large, montrent un troisième et dernier essai de régénération, plus faible en intensité, avant qu'enfin se forment les autres pièces florales.

Ainsi l'étude morphologique de cette poire prolifère permettrait de considérer que *le méristème de la fleur a poursuivi une croissance de type végétatif au-delà d'un premier verticille de sépales par trois régénérations successives de l'anneau initial.* Ce n'est qu'en fin de fonctionnement que le méristème d'attente a mis en place les organes reproducteurs.

(*) Séance du 11 janvier 1960.
(1) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 9, 1948.
(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2393.
(3) *Sitzgster. Heidelberg. Akad. Wiss., Math. Naturwiss.*, K 1, 1951, no 3.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur l'exigence de températures froides alternées pour la vernalisation d'*Oenothera biennis *L.* Note (*) de Mme **Claude Picard**, présentée par M. Raoul Combes.

*Oenothera biennis* L. n'est pas vernalisable à l'état de graines. Autant il est aisé de vernaliser cette plante à l'état de rosette en l'exposant au froid de l'hiver, autant il est difficile d'y parvenir en la soumettant au froid de façon continue. Des séjours au froid entrecoupés de séjours au tiède sont alors beaucoup plus efficaces.

Des observations variées et des expériences nombreuses ont été publiées par P. Chouard (1), (2) en 1950 dans le but de préciser les causes de la bisannualité de certaines espèces végétales. Les résultats de ses travaux lui ont permis de conclure que ces causes ne sont pas les mêmes pour toutes les plantes et que le caractère bisannuel de certaines espèces provient d'un besoin absolu de subir pendant un certain temps des températures froides pour pouvoir acquérir leur aptitude à fleurir. *Oenothera biennis* L. se trouve classée parmi les plantes que leur besoin absolu de vernalisation a fait nommer « bisannuelles vraies ».

Nous avons entrepris une étude précise de la vernalisation de cette plante et nous pouvons actuellement exposer certains résultats. Toutes nos recherches ont été effectuées sur des plantes provenant de graines fournies par le Jardin Botanique de Munich et présentant tous les caractères d'*Oenothera biennis* L. (stricte) variété *sulfurea*, telle qu'elle est décrite dans la classification publiée par Linder (3) en 1957.

Nous avons tout d'abord tenté de vernaliser des graines humides : trois lots de graines ont été placés, après 3 jours de trempage à + 15° C, dans une chambre froide à + 3° C pendant des durées respectivement égales à 1, 2 et 3 mois. Après quoi, toutes ces graines ont été semées en serre chaude en même temps qu'un lot de graines témoins non réfrigérées. Toutes les plantes obtenues sont restées en rosettes sans jamais former aucune ébauche florale. Il n'est donc pas possible, dans les conditions précitées, d'obtenir la vernalisation d'*Oenothera biennis* L. par la seule réfrigération des graines humides.

Nous avons également effectué des essais de vernalisation de plantes en rosettes et pour cela nous avons réalisé principalement trois séries d'observations et d'expériences.

Nous avons tout d'abord étudié le comportement de plantes soumises, dans la nature, au froid de l'hiver : 25 plantules de deux feuilles (en plus des feuilles cotylédonaires) ont été repiquées en pleine terre dans un jardin, au début du mois de janvier. Dès le mois de juillet suivant, toutes les plantes observées ont fleuri. Trois mois d'hiver ont donc été suffisants pour vernaliser ces très jeunes plantes.

La seconde série d'expériences a consisté à soumettre des rosettes d'âges

différents à des températures froides continues, pendant des laps de temps variables.

La plupart de ces essais ont été réalisés dans une chambre froide à + 3° C.

Dans certains cas, pendant le traitement réfrigérant, les plantes étaient éclairées pendant 8 h par 24 h par des tubes fluorescents « Mazda » « blanc soleil de luxe » placés à environ 45 cm au-dessus d'elles. Nous avons traité, dans de telles conditions, à la fois de très jeunes plantes (de 3 feuilles et de 5 feuilles), des rosettes jeunes mais plus vigoureuses (de 10 feuilles, de 15 feuilles et de 25 feuilles) et de grosses rosettes plus âgées (de 40 feuilles, de 50 feuilles et de 55 feuilles). Les temps de traitement par le froid artificiel ont varié de 1 à 55 semaines.

Dans d'autres cas, les plantes, pendant leur séjour au froid artificiel, à + 3° C, ont été soumises à un éclairement de jours longs fourni pendant 14 h par 24 h par des tubes « Mazda » « blanc soleil de luxe » dans certains compartiments de la chambre froide et par des tubes « Mazda » « blanc brillant » dans d'autres compartiments. Trois lots de très jeunes rosettes de trois feuilles ont été ainsi réfrigérées en jours longs pendant des durées respectivement égales à 6, 8 et 10 semaines.

Enfin, d'autres essais de vernalisation par des températures froides continues ont été effectués en été (juillet-août) dans deux abris vitrés (l'un à + 3° C, l'autre à + 7° C) où les plantes recevaient la lumière naturelle. Quatre lots d'Oenothères en rosettes de sept feuilles sont ainsi restés dans ces deux « serres réfrigérées » pendant des temps respectivement égaux à 1, 3, 5 et 7 semaines.

Parmi toutes les plantes traitées dans les nombreux essais de cette seconde série d'expériences, seules celles qui ont été réfrigérées pendant plus d'un an à température continue ont fleuri après retour en serre chaude et en jours longs. Les tiges formées par ces plantes étaient d'ailleurs extrêmement grêles, peu élevées (35 à 40 cm); elles ne portaient que cinq à six fleurs et ne fructifiaient guère.

Par contre, une troisième série d'expériences consistant en essais de vernalisation de plantes en rosettes par des séjours à des températures froides *alternant* avec des séjours à des températures tièdes ou moins froides a donné des résultats bien plus satisfaisants : par exemple, des plantes ont été placées pendant une semaine dans la chambre froide à + 3° C, puis pendant une demi-semaine dans une orangerie dont la température moyenne était de 11 à 12° C, puis à nouveau pendant une semaine dans la chambre froide et ainsi de suite. Un traitement de 11 semaines de froid entrecoupé ainsi de petits séjours au tiède suffit à vernaliser des rosettes de 40 feuilles qui, après retour en serre chaude et en jours longs, fleurissent et fructifient abondamment.

Nous pouvons donc conclure que, pour vernaliser *Oenothera biennis* L., les températures froides suivies de légers réchauffements (plus semblables

aux conditions naturelles de l'hiver) sont beaucoup plus efficaces que les températures froides continues.

D'autre part, si nous comparons *Oenothera biennis* L. à d'autres Oenothères (à *Oenothera Lamarckiana*, par exemple, qu'il suffit de placer pendant quelques semaines à la chambre froide pour la vernaliser), nous constatons entre des espèces très voisines des différences qualitatives et quantitatives très importantes dans les traitements efficaces de vernalisation. Une détermination spécifique et variétale rigoureuse, une origine définie des lots de graines employés sont des caractéristiques essentielles à ne pas omettre dans de tels essais de vernalisation.

(*) Séance du 11 janvier 1960.
(1) P. CHOUARD, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 1951, p. 11-14.
(2) P. CHOUARD, *Bull. Soc bot. Fr.*, 1951, p. 117-120.
(3) R. LINDER, *Bull. C. E. R. S.*, 1957, p. 571-574.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les mouvements révolutifs de la tige de* Zinnia elegans *induits par l'acide gibbérellique.* Note (*) de M. **Antonin Tronchet**, Mme **Josette Tronchet** et M. **Jean-Pierre Perney**, présentée par M. Raoul Combes.

Analyse de la circumnutation présentée par de jeunes tiges de *Z. elegans* traitées quotidiennement par une goutte d'une solution à 200.$10^{-6}$ d'acide gibbérellique.

Les graphiques ci-dessous se rapportent à de jeunes plants de *Z. elegans* Jacq. var. *pumila* cultivés dès le semis à une température de 23 à 25° C et sous éclairement continu [1] de lumière blanche (environ 2 000 lx), fourni par une batterie de quatre tubes Phytor [2]. Ils ont reçu quotidiennement une goutte d'une solution d'acide gibbérellique à 200.$10^{-6}$, déposée sur la région apicale.

Parmi les modifications que présentent ces sujets par rapport aux témoins non « gibbérellinisés » (allongement considérable de la tige, réduction de taille des feuilles, etc.) nous étudions ici les mouvements révolutifs que manifeste la tige, alors que l'apex des témoins ne présente aucune circumnutation appréciable, au moins à partir du moment où l'hypocotyle a cessé de s'allonger [3]. Les mouvements observés ont été enregistrés sur film cinématographique et analysés par la méthode des projections orthogonales.

La figure *a* représente, pour l'un des plants traités, les projections horizontales des déplacements de l'apex pendant 4 h 20 mn. Les repérages de position ont été effectués pendant la période de grande croissance du troisième entrenœud, à des intervalles de 10 mn, un jour où l'élongation en 24 h dépassait 9 mm (*voir* flèche, *fig. b*). On voit que le mouvement révolutif s'effectue pour une large part autour du point de projection ω de la base de la tige épicotylée, l'axe du mouvement étant proche de la verticale. Les courbes gauches tracées par l'apex se projettent suivant quatre ellipses plus ou moins irrégulières (la dernière incomplète) correspondant chacune à une révolution d'une durée de 70 à 90 mn, au cours de laquelle la hauteur atteint *h* (*fig. c*), passe successivement par un minimum (signe —, *fig. c*; cercle évidé, *fig. a*) et par un maximum (signe +, *fig. c*; cercle plein, *fig. a*). Ce dernier caractère rappelle le mode de circumnutation le plus typique des vraies tiges volubiles. Le sens du mouvement est ici négatif et son amplitude maximale d'environ 20 mm. Les valeurs du rayon efficient R (distance entre ω et l'apex) présentent des oscillations assez régulières (*fig. c*) très voisines de celles de *h*. Le diagramme de vitesse moyenne de l'apex dans chaque intervalle de 10 mn (V*m*, *fig. c*) montre des maximums se succédant suivant une périodicité assez régulière et correspondant approximativement et à la fois aux valeurs maximales et minimales de *h* et de R.

La régularité relative de ce mouvement révolutif artificiellement induit et ressemblant étroitement à celui des tiges volubiles typiques, se retrouve dans quelques autres de nos diagrammes, mais est loin d'être générale. Dans de nombreux cas la projection horizontale du point ω présente une position très excentrique due au fait que l'axe du mouvement s'écarte alors fortement de la direction verticale. La trajectoire de l'apex présente souvent une grande irrégularité. Les neuf relevés effectués ne permettent

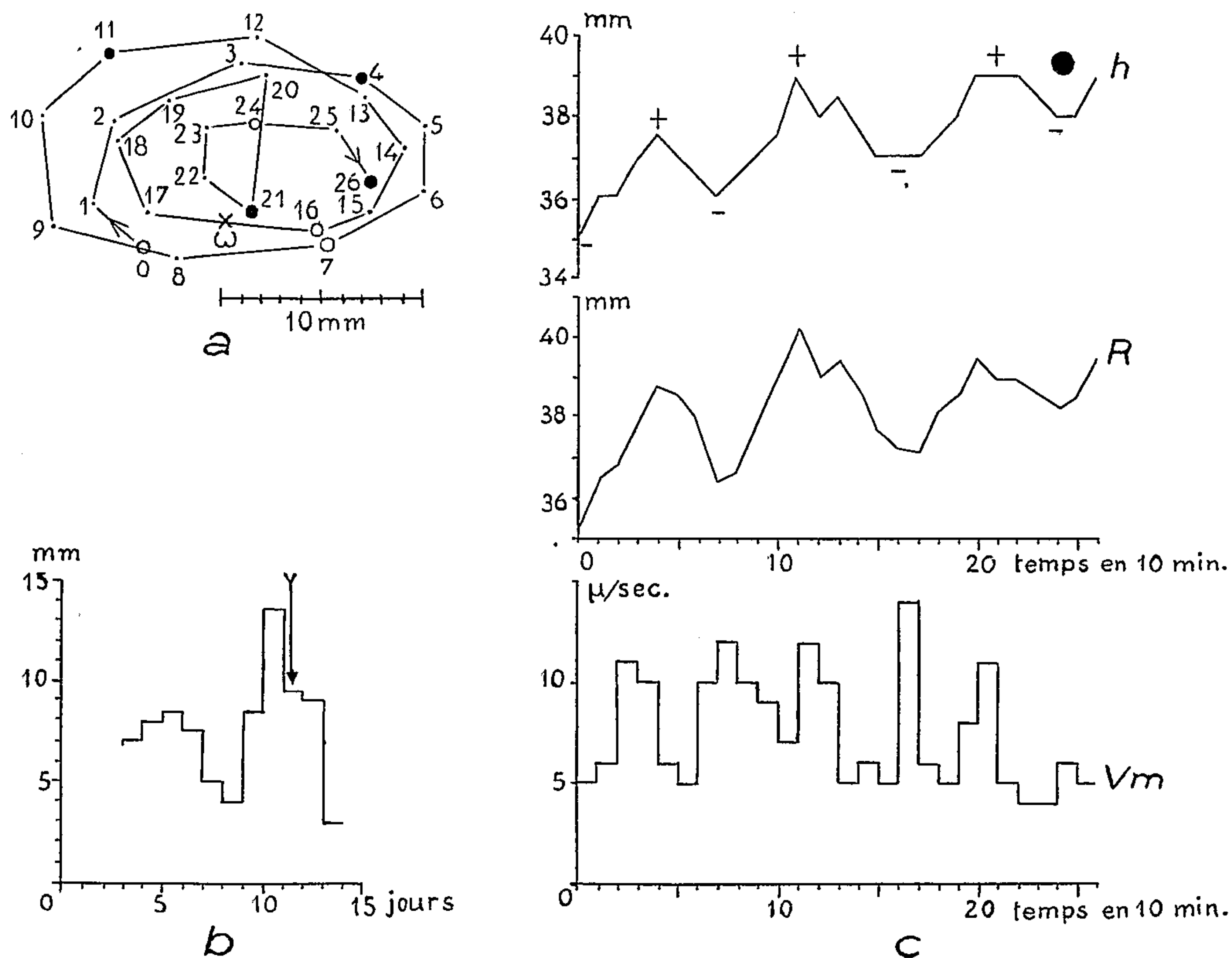



Fig. *a*, *b*, *c*. — Circumnutation d'une tige de *Zinnia elegans* traitée par l'acide gibbérellique (explication dans le texte).

pas d'établir une relation certaine entre le taux d'élongation journalière de la tige et l'amplitude du mouvement ou la vitesse de l'apex, bien qu'un taux d'élongation élevé soit souvent associé à une circumnutation plus ample et plus rapide et que son passage par une faible valeur s'accompagne d'une réduction d'amplitude et de vitesse. Le sens du mouvement est tantôt négatif, tantôt positif et il arrive qu'il s'inverse pour un même plant « gibbérellinisé ». Par la fréquence des irrégularités dans la trajectoire et la grande variabilité de l'amplitude, cette circumnutation provoquée s'écarte assez nettement de la volubilité typique et elle en diffère aussi par l'inconstance du sens du mouvement qui présente au contraire une fixité remarquable dans la grande majorité des espèces normalement

volubiles (4). Une autre différence porte sur l'absence fréquente de périodicité dans les oscillations souvent très nombreuses et d'apparence anarchique de la cote de hauteur. Cependant la période (durée d'une révolution) reste comprise entre 70 et 120 mn pour les neuf relevés, c'est-à-dire qu'elle est du même ordre de grandeur que dans le cas des vraies tiges volubiles (4). Nous n'avons pu obtenir d'enroulement autour d'un tuteur, peut-être à cause de la trop faible amplitude du mouvement, et de l'obstacle constitué par les paires de feuilles, étalées perpendiculairement à la tige.

(*) Séance du 11 janvier 1960.

(1) *Voir* R. BOUILLENNE et M. FOUARGE, *Rep. of the XIVth Intern. Hort. Congr. Netherland*, 1955 (Veenman et Zouen, Wageningen), p. 1114-1118, gra.

(2) L'humidité relative de l'atmosphère a varié lentement entre 50 et 70 %.

(3) On sait que certaines plantes non grimpantes telles que *Lactuca scariola* deviennent volubiles par traitement à l'acide gibbérellique [*voir* F. LONA et coll., *Nuov. Giorn. bot. ital.* (Firenze), 63, n° 4, 1956].

(4) *Voir* à ce sujet les tableaux donnés par L. BAILLAUD, *Ann. scient. de l'Univ. de Besançon*, 2e série, *Bot.*, 11, 1958, p. 148-154 et 163-167.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du strontium sur la croissance de la* Parietaria officinalis *L. et le développement de ses cystolithes.* Note (*) de M<sup>lle</sup> **Nicole Pireyre**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'ion $Sr^{++}$ ajouté dans son milieu de culture ralentit considérablement la croissance de la *Parietaria officinalis*. Une partie de cet élément, absorbé par la plante, est fixée sur ses cystolithes sous une forme amorphe ou cryptocristalline.

Le strontium, appartient à la famille des alcalino-terreux et a, de ce fait, des propriétés physiques et chimiques très voisines de l'ion $Ca^{++}$.

La *Parietaria officinalis* L. est une plante calcicole qui immobilise une partie du calcium qu'elle absorbe sous forme de concrétions membranaires appelées cystolithes. Elle présente donc un double intérêt pour l'étude de l'utilisation de l'ion strontium. On peut, en effet, se demander :

1° Si l'ion $Sr^{++}$ est susceptible d'être utilisé pour sa croissance.

2° Si cette plante est capable de l'immobiliser sur ses cystolithes.

Dans ce but, des graines de Pariétaire ont été mises en culture selon les techniques habituelles [2].

Les milieux de culture utilisés sont :

— d'une part, du milieu de Knop dilué de son volume d'eau et dans lequel une partie ou la totalité du nitrate de calcium est remplacée par du nitrate de strontium, afin de garder toujours la même concentration en ions $NO_3^-$ dans le milieu [soit 2,1 milli-ions (mI)] et d'obtenir les concentrations en $Ca^{++}$ et $Sr^{++}$ suivantes :

0 mI $Ca^{++}$, 2,1 mI $Sr^{++}$ - 0,5 mI $Ca^{++}$, 1,6 mI $Sr^{++}$ - 1 mI $Ca^{++}$, 1,1 mI $Sr^{++}$;

— d'autre part, du milieu de Knop également dilué, dans lequel une partie ou la totalité du nitrate de calcium est remplacée par du nitrate de sodium, afin d'avoir toujours 2,1 mI $NO_3^-$ et

0 mI $Ca^{++}$ - 0,5 mI $Ca^{++}$ - 1 mI $Ca^{++}$.

Tableau I.

*Effets du strontium sur les poids frais et sec de la* Parietaria officinalis *L.*

| Concentrations en $Ca^{++}$ et $Sr^{++}$ des milieux de culture. | Poids d'un plant (mg). Frais. | Poids d'un plant (mg). Sec. | Diminution de poids due à la présence de $Sr^{++}$ (%). Frais. | Diminution de poids due à la présence de $Sr^{++}$ (%). Sec. |
|---|---|---|---|---|
| 0 mI $Ca^{++}$ | 79,9 ± 8,4 | 9,3 ± 2,0 | 100 | 100 |
| 0 mI $Ca^{++}$; 2,1 mI $Sr^{++}$ | Mort avant la fin des expériences | | | |
| 0,5 mI $Ca^{++}$ | 170,3 ± 28,5 | 16,7 ± 1,8 | 47 | 34,1 |
| 0,5 mI $Ca^{++}$; 1,6 mI $Sr^{++}$ | 90,2 ± 12,1 | 11 ± 2,6 | | |
| 1 mI $Ca^{++}$ | 188 ± 16,3 | 18 ± 2,4 | 35,8 | 31,7 |
| 1 mI $Ca^{++}$; 1,1 mI $Sr^{++}$ | 120,6 ± 15,6 | 12,3 ± 1,8 | | |

Ainsi chaque milieu du premier groupe diffère uniquement du second par sa teneur en strontium, ce qui permet d'observer l'action exercée par

cet élément. Dans chaque expérience les plants restent deux mois sur leur milieu respectif avant d'être prélevés pour les diverses manipulations.

1. Action du strontium sur la croissance de la Parietaria officinalis. — L'examen du tableau I montre que les cultures ensemencées sur les milieux contenant du strontium sont moins développées que celles cultivées sur des milieux à même concentration en ions $Ca^{++}$, mais sans strontium. Cette différence est d'autant plus marquée que la concentration en ions $Sr^{++}$ est plus élevée et, par conséquent, la concentration en $Ca^{++}$ plus basse. Quand tout le calcium est remplacé par du strontium dans le milieu de culture les plantes restent très petites et meurent à peu près toutes avant la fin des expériences.

2. Action du strontium sur les cystolithes de la *Parietaria officinalis.* — A. *Observations microscopiques.* — Si l'on examine des feuilles d'âge correspondant de la *Parietaria* cultivée sur milieu à 0,5 mI $Ca^{++}$ avec ou sans strontium, on est frappé par le fait que les cystolithes les plus volumineux sont ceux des plants ayant poussé sur les milieux additionnés de strontium. Ceci est surtout visible dans les jeunes feuilles. Là en effet, les cystolithes sont encore à l'état de pédicelles, lorsque les plants proviennent de milieu sans strontium, alors qu'ils ont déjà une trame recouverte d'une pellicule, disparaissant par action de l'acide acétique, quand le strontium est présent dans le milieu de culture. Dans les feuilles adultes la différence est moins nette. Elle est moins nette également dans les milieux à 1 mI $Ca^{++}$ que dans ceux à 0,5 mI $Ca^{++}$.

B. *Test microchimique.* — Le rhodizonate de sodium donne, en présence de strontium et de baryum un précipité rouge en milieu neutre. Ce précipité disparaît par action de l'acide chlorhydrique dans le cas du strontium.

Des cystolithes isolés selon la méthode de Th. Pobéguin [3] ont été soumis à l'action de ce composé.

Les cystolithes des Pariétaires cultivées sur les milieux contenant du strontium, donnent dans certains cas les réactions du strontium. Cependant, ces réactions ne sont pas toujours positives, sans doute parce que les solutions sont parfois à la concentration limite détectable.

Les cystolithes des plants cultivés sur des milieux sans strontium ne donnent jamais de précipité avec le rhodizonate.

C. *Spectrographie.* — Les méthodes microchimiques n'ayant pas donné de résultats constants, des spectres d'arc ont été examinés par Mlle Lagrange [4]. Ces spectres, étudiés dans la région comprise entre 2 300 et 5 800 Å, ont été faits sur des cystolithes extraits de plantes cultivées sur milieux à 0,5 mI $Ca^{++}$, 1,6 mI $Sr^{++}$ et 0,5 mI $Ca^{++}$ sans strontium. Par suite du procédé d'extraction des cystolithes (grattage des feuilles et décantation dans l'alcool absolu), ce sont les plus volumineux qui sont analysés dans les deux cas. Les résultats semi-quantitatifs obtenus (tableau II) montrent que :

1° Les cystolithes renferment un certain nombre d'éléments à l'état

de traces. Ce fait n'est pas spécial aux cystolithes de la *Parietaria officinalis* et ces mêmes éléments se retrouvent sur les spectrographies du *Ficus elastica* (Roxb) et du *Pilea Cadierii* (Guil.).

2° On remarquera que le strontium est un des corps présent en faible proportion dans les cystolithes étudiés. Cependant sa concentration peut être fortement augmentée (plus de trois fois dans nos expériences) lorsque les plantes se trouvent sur un milieu de culture contenant du strontium. Ceci est à rapprocher de ce qui se passe dans les organismes vivants animaux, où le squelette est apparemment incapable de distinguer entre le strontium et le calcium absorbés au niveau de l'intestin [1].

3° Sur les milieux faiblement concentrés en calcium, cet ion n'est pas l'élément essentiel des cystolithes. Sa concentration est approximativement la même que celle du magnésium.

TABLEAU II.

*Analyse spectrographique des cystolithes de la* Parietaria officinalis *ayant poussé respectivement sur* :

A. Milieu de Knop à 0,5 ml $Ca^{++}$;

B. Milieu de Knop à 0,5 ml $Ca^{++}$ et 1,6 ml $Sr^{++}$.

Les nombres indiqués correspondent à la proportion, en pour cent de la masse des cystolithes, des différents éléments.

| | A. | B. | | A. | B. |
|---|---|---|---|---|---|
| Ca....... | 2 à 5 | 2 à 5 | Mn....... | 0,01 à 0,1 | 0,01 à 0,1 |
| Sr........ | 0,1 à 1 | Sup. à 3 | Fe....... | 0,04 | 0,04 |
| Mg...... | 1 à 5 | 1 à 5 | Sn....... | 0,07 | 0,07 |
| Si....... | 0,8 à 1 | 0,8 à 1 | Cu....... | 0,001 à 0,01 | 0,001 à 0,001 |
| Al....... | 0,1 à 1 | 0,01 à 0,1 | Ti....... | Inf. à 0,001 | 0,001 |
| Pb....... | 0,4 | Inf. à 0,01 | | | |

C. *Comportement optique et structure aux rayons* X. — Les cystolithes de la *Parietaria officinalis* comme ceux de tous les végétaux supérieurs examinés jusqu'à présent, ne sont jamais biréfringents. On admet que le $CaCO_3$, qui les constitue presque entièrement, est à l'état amorphe Les cystolithes des Pariétaires cultivées sur des milieux contenant du strontium sont eux aussi isotropes. L'absence de raies sur les diagrammes de rayons X confirme d'ailleurs ce résultat. Aussi faut-il envisager que si le strontium est sous forme de carbonate, ce doit être, soit sous forme cryptocristalline, soit sous forme de carbonate amorphe dont il n'a, à notre connaissance, jamais été fait mention jusqu'à présent.

(*) Séance du 11 janvier 1960.

(1) G. H. BAUER, A. CARLSSON et B. LINDQUIST, *Acta physiol. Scand.*, 35, n° 1, 1955, p. 56-66.

(2) N. PIREYRE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2386.

(3) TH. POBÉQUIN, *Thèse* (*Ann. des Sciences nat. Botanique*, 4, 1943).

(4) Laboratoire d'Hydrologie.

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Phénomènes d'inductions histogénétiques provoqués par des formations cribro-vasculaires dans des tissus de Carotte cultivés* in vitro. Note de M[lle] **Kiyoko Kuroda**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les formations cribro-vasculaires d'un fragment de cal greffé sur une tranche de racine de carotte cultivée *in vitro* provoquent dans celle-ci une modification tissulaire qui consiste dans une néoformation de cambium suivie de la différenciation de trachéides.

Si l'on greffe des bourgeons sur des parenchymes, ceux-ci se dédifférencient pour donner des plages méristématiques au sein desquelles s'organisent des formations cribro-vasculaires (1) ou des trachéides (2). Des observations de Gautheret (3) suggèrent que les formations cribro-vasculaires peuvent aussi provoquer des phénomènes d'histogénèse. Mais ces observations sur des phénomènes d'inductions produits éventuellement par des formations cribro-vasculaires n'étaient pas vraiment concluantes. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de reprendre l'étude de cette question.

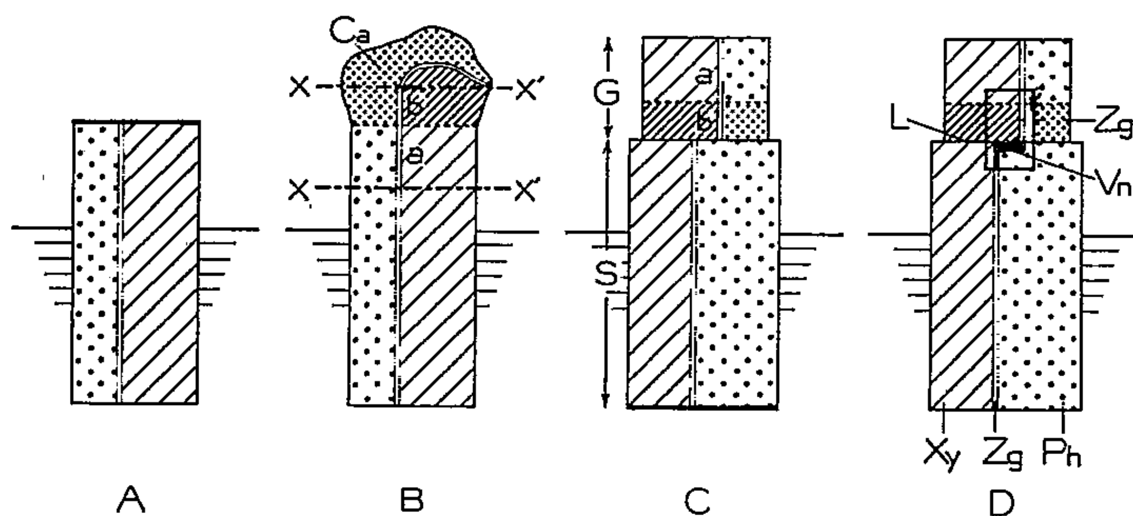



Fig. 1. — Schéma représentant les différentes étapes du greffage d'un fragment de cal sur une tranche de Carotte.

A. Tranche de racine enfoncée dans un milieu de culture et dont l'extrémité radiculaire (trait épais) est en dehors de substratum.

B. Cal exubérant (Ca) développé sur la face radiculaire. Les lignes (XX') indiquent les sections qu'on pratique pour prélever le greffon qui comporte des portions de cal (*b*) et de tissu préexistant (*a*).

C. Greffon (G) mis en place sur la face foliaire d'une nouvelle tranche de racine (S) dont la face radiculaire (trait épais) est au contact d'un milieu nutritif.

D. Après cinq semaines, le phloème du sujet contient des trachéides néoformées s'orientant vers la zone génératrice du sujet et l'atteignant.

Xy, xylème; Zg, zone génératrice; Ph, phloème; Vn, trachéides néoformées; L, suture de la greffe. Le quadrilatère correspond à la figure 2.

Nos expériences furent réalisées de la manière suivante : Nous avons cultivé des tranches de Carotte afin d'obtenir des cals (*fig.* 1 A). Ces cals étaient constitués par un parenchyme dans lequel on distinguait une zone génératrice néoformée, raccordée à la zone génératrice normale de la tranche et produisant d'abondantes formations cribro-vasculaires.

Un mois après la mise en culture, nous avons préparé des greffons constitués par des portions de cals associées à une partie des tissus sous-jacents leur ayant donné naissance (*fig.* 1 B). Ces greffons furent placés sur des tranches de Carotte de telle manière que leur région néoformée soit appliquée sur la face foliaire de celles-ci (*fig.* 1 C). Ils furent maintenus en place par des fils de coton. Les fragments ainsi greffés furent

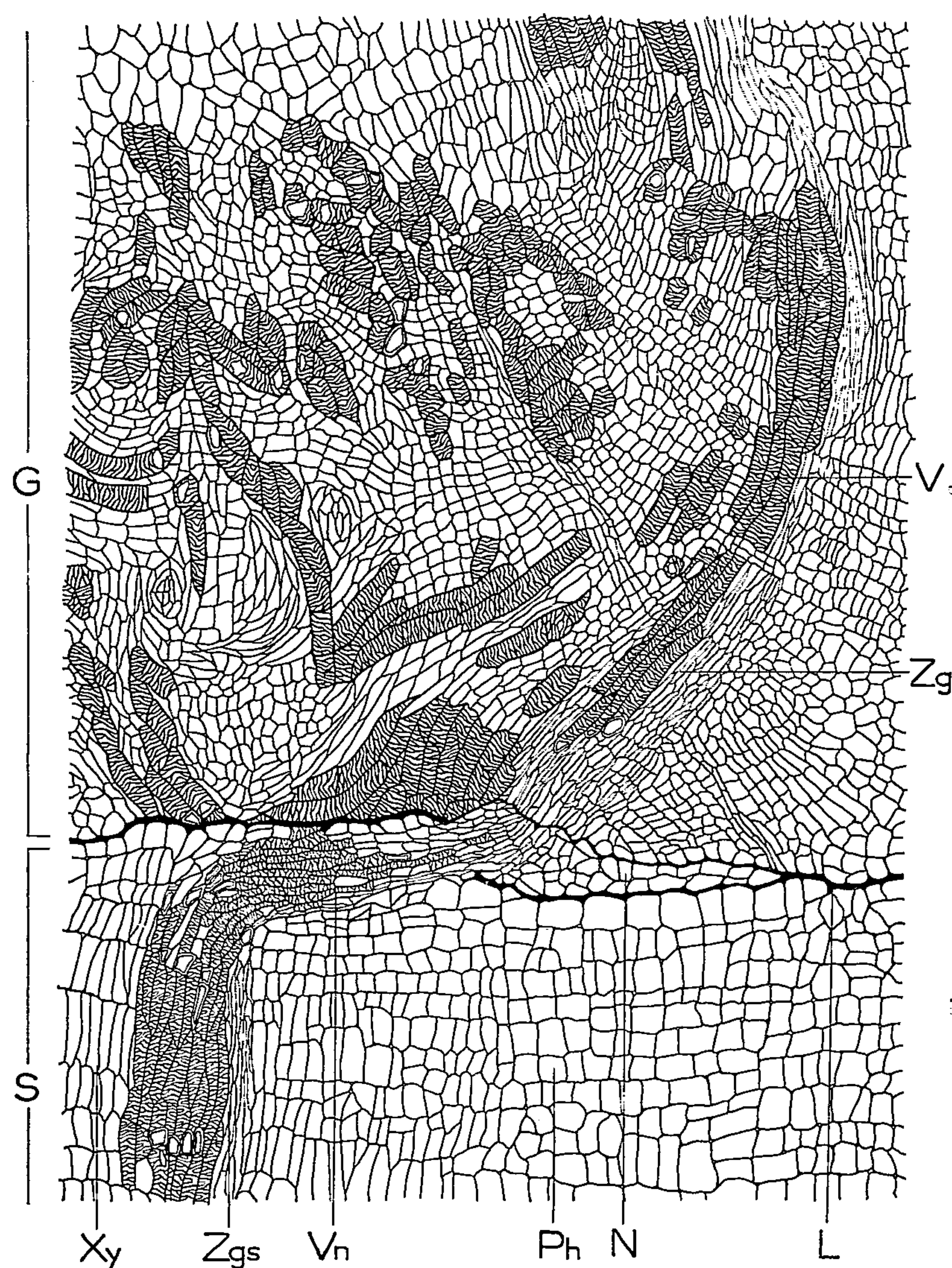



Fig. 2. — Coupe pratiquée dans une tranche de Carotte sur laquelle a été greffé un fragment de cal.

Les faisceaux de trachéides néoformées (Vn) induits par le greffon (G) s'orientent à travers le phloème (Ph) vers la zone génératrice (Zgs) du sujet (S) en établissant un pont entre les formations cribro-vasculaires du greffon et la zone génératrice du sujet.

Xy, xylème; V, trachéides préexistantes; Zg, zone génératrice du greffon; N, tissus néoformés : il n'est pas possible de savoir si ces tissus proviennent du sujet ou du greffon, bien qu'on aperçoive les limites de ceux-ci; L, ligne de suture. Ce dessin correspond au quadrilatère de la figure 1 D.

cultivés dans un milieu minéral glucosé (2 %), gélosé, dépourvu de substances stimulantes en les orientant de telle sorte que la face radiculaire soit au contact du milieu. La soudure entre le sujet et le greffon fut complète en quelques jours.

Des observations anatomiques réalisées au bout de cinq semaines nous ont permis d'observer, dans le phloème du sujet, juste en face des formations cribro-vasculaires du cal greffé, la présence de remaniements tissulaires qui consistaient dans la néoformation d'un cambium suivie de la différenciation de faisceaux de trachéides.

Ce cambium et ces faisceaux de trachéides néoformés s'orientaient à travers le phloème du sujet vers la zone génératrice et se raccordaient avec celle-ci, c'est-à-dire qu'ils établissaient un pont entre les formations cribro-vasculaires du cal greffé et la zone génératrice du sujet (*fig.* 1 D et 2).

Dans le cas de tranches non greffées, on observait seulement une très faible prolifération aboutissant à la néoformation de quelques éléments parenchymateux. Nous pouvons donc conclure que cette néoformation de cambium et de faisceaux de trachéides résultait d'un phénomène d'induction provoqué par les formations cribro-vasculaires du cal.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Rodkiewicz [4] qui remarqua que, dans la masse parenchymateuse du cal néoformé entre deux tranches de Carotte superposées, il apparaissait un cambium et des vaisseaux en rapport avec le cambium préexistant. Mais les processus d'induction observés par Rodkiewicz consistaient seulement en organisations surnuméraires apparues dans le cal, tandis que dans notre cas il s'agissait de remaniements des tissus préexistants.

Signalons pour finir que nos expériences conduisent à se demander si les phénomènes d'histogénèse observés par Camus [1] et par Wetmore et Sorokin [2], dans le cas des bourgeons greffés, ne seraient pas provoqués eux aussi par des formations cribro-vasculaires en voie d'évolution rapide qui, dans ce cas, étaient situées à la base des bourgeons. Nous relaterons ultérieurement des observations qui plaident en faveur de cette conclusion.

(1) G. Camus, *Thèse*, Paris, 1949, 199 p.
(2) R. H. Wetmore et S. Sorokin, *Journ. Arnold Arboretum*, 36, 1955, p. 305-317.
(3) R. J. Gautheret, *La culture des tissus végétaux*, Masson, Paris, 1959, 863 p.
(4) B. Rodkiewicz, *Act. Soc. Bot. Pol.*, 21, 1952, p. 789-801.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations de la répartition des ribonucléoprotéines dans l'apex d'un Blé de printemps* (Triticum vulgare *Vill.*) *au cours du développement.* Note de M<sup>lle</sup> **Nicole Poux**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans l'apex de *Triticum vulgare*, pendant la phase végétative, l'existence d'un *anneau initial* est confirmée par la richesse, en ribonucléoprotéine RNP, des flancs sur lesquels naissent les initiums foliaires, contrastant avec la faible teneur en RNP de la zone apicale. Le passage à l'état floral est marqué par l'enrichissement considérable en RNP de ce territoire qui constitue le *méristème d'attente*.

La structure histologique du méristème apical de *Triticum vulgare* a été étudiée par de nombreux auteurs. Récemment, R. Buvat ([1]) a donné une nouvelle interprétation de son fonctionnement, chez un Blé de printemps, grâce à l'étude comparative de l'activité mitotique dans les différents

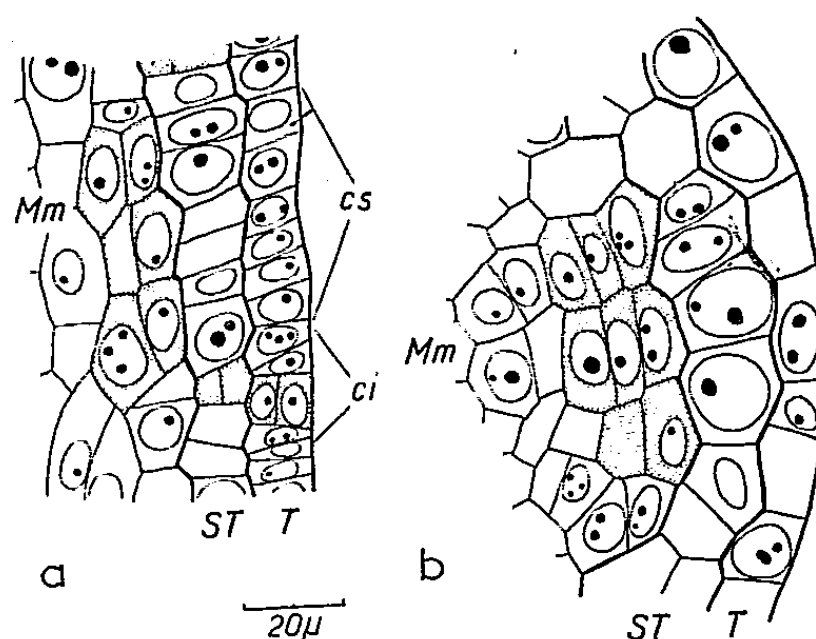



Fig. 1. — Initiation des épillets : *a*, coupe longitudinale dans un très jeune initium; *b*, coupe transversale dans un primordium au niveau de la crête supérieure; *ci*, initium de la bractée ou crête inférieure; *cs*, initium de l'épillet ou crête supérieure. (On a représenté *en grisé* les cellules ayant manifesté de façon certaine une activité péricline organogène.)

territoires de l'apex. En particulier, R. Buvat a montré l'existence d'un *anneau initial*, et d'une zone apicale inactive durant la phase végétative : le *méristème d'attente*; de plus, le passage à l'état floral, annoncé par un allongement considérable de l'apex, est caractérisé par la prolifération intense de ce « méristème d'attente ». Reprenant la même méthode, nous avons confirmé par la suite ces résultats ([2]). Nous avons tenté, dans la présente Note, de les comparer aux données histochimiques de la recherche des ribonucléoprotéines (RNP) par le test de Brachet.

Les sections longitudinales axiales d'apex végétatifs (*pl.* I, *fig.* 1) présentent effectivement une zone apicale (*Ma*) peu colorée par la pyronine, donc relativement pauvre en RNP; bien que restreinte, cette zone est très nette; elle ne comprend que les cinq à six grandes cellules apicales, soit deux assises cellulaires en hauteur, c'est-

à-dire la zone axiale de la *tunica* (*T*) et la partie supérieure du *corpus* (*C*), et deux à trois cellules en largeur. Par contre, les cellules de l'initium (*if* 6) qui est celui de la sixième feuille, sont intensément colorées. Au-dessus et en face de l'initium, les flancs de l'apex, qui représentent la zone de restauration de l'anneau initial (*Ai*) montrent une colorabilité intermédiaire encore forte. Dans les grandes cellules vacuolisées du méristème médullaire (*Mm*), où le cytoplasme est souvent condensé vers le pôle supérieur en une « calotte », la coloration par la pyronine de ce cytoplasme périphérique est souvent très vive. On remarquera d'ailleurs que, dans d'autres cellules, principalement dans les plus riches en RNP, la répartition de ces substances dans le cytoplasme n'est pas non plus uniforme, mais présente aussi une polarité très nette. Ceci est bien visible dans l'initium de la sixième feuille (*if* 6), et dans celui du bourgeon axillaire (*bg* 4) de la quatrième feuille; mais ce phénomène est particulièrement frappant dans les cellules allongées de la quatrième ébauche foliaire (*f* 4) (*pl.* I, *fig.* 1, à droite de l'apex).

Cette zonation se retrouve, bien que légèrement atténuée, lorsque se développe le septième et dernier primordium foliaire (*pl.* I, *fig.* 2, *pf* 7).

Lors du passage à l'état floral, la forme et les dimensions de l'apex se modifient, et l'initiation des feuilles est remplacée par l'initiation des épillets. Ainsi que l'a montré Barnard [3], ceux-ci se forment, comme les rameaux axillaires, par des divisions périclines dans les cellules situées juste sous les deux assises superficielles (*fig.* 1 du texte, *a* et *b*). Ils sont axillés par des formations d'origine foliaire, c'est-à-dire issues des deux

EXPLICATION DES FIGURES DE LA PLANCHE I.

Technique : Test de Brachet.

*T*, *tunica*; *C*, *corpus*; *Ma*, méristème d'attente; *Ai*, anneau initial; *Mm*, méristème médullaire.

*f* 4, 4e feuille; *f* 5, 5e feuille; *f* 6, 6e feuille; *gf* 6, gaine de la 6e feuille. *f* 7, 7e feuille; *gf* 7, gaine de la 7e feuille.

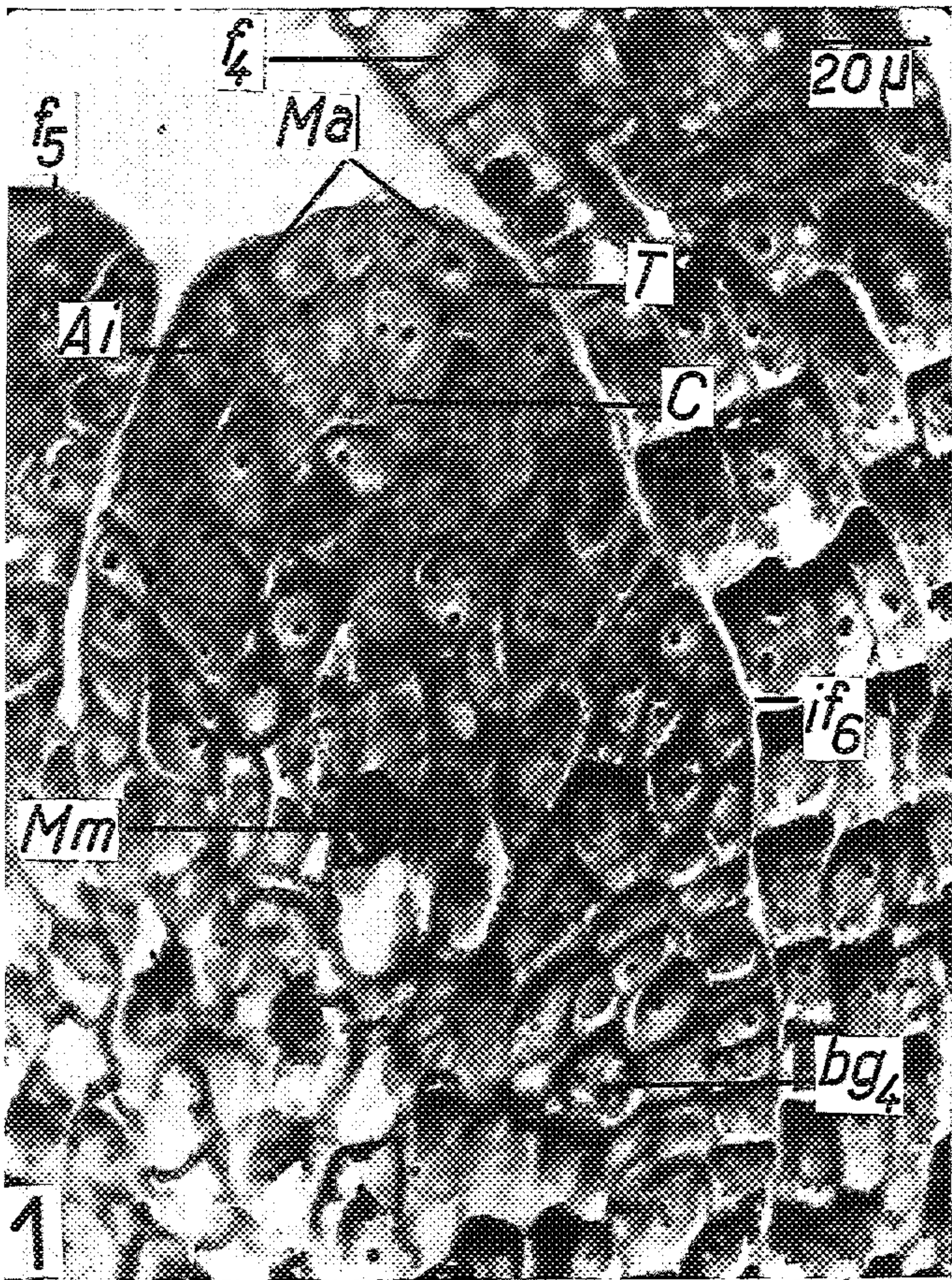
Fig. 1. — Coupe longitudinale axiale d'un apex végétatif lors de l'initiation de la 6e feuille; *if* 6. A droite de la figure, les cellules appartenant à l'ébauche *f* 4 montrent une polarité accentuée dans la répartition des RNP.

Fig. 2. — Formation du 7e et dernier primordium foliaire *pf* 7. Début d'enrichissement apical en RNP, mais on voit que les cellules de flanc seules présentent des bordures cytoplasmiques fortement colorables.

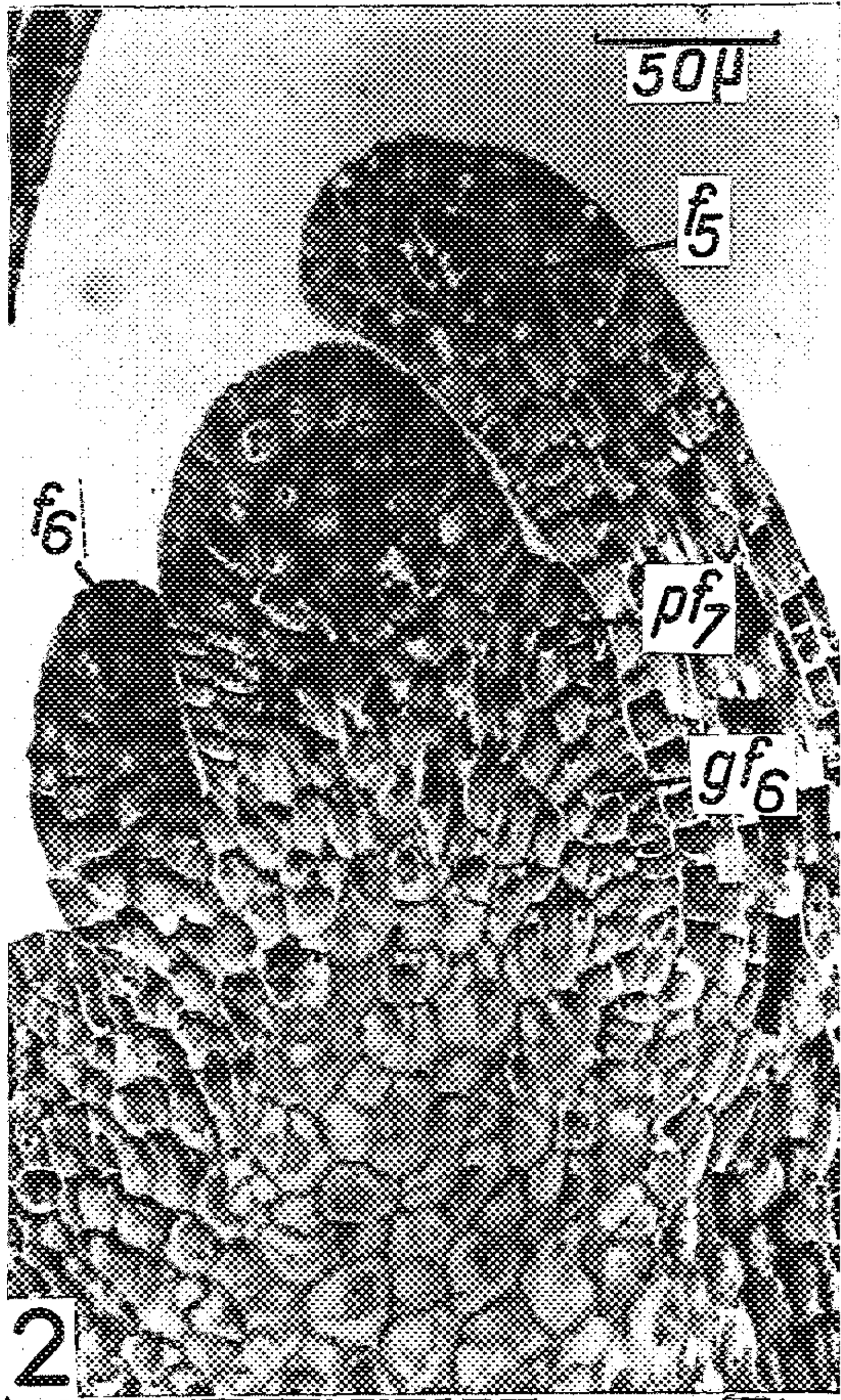
Fig. 3. — Initiation de la bractée, ou crête inférieure du 1er épillet *ib*. Enrichissement apical en RNP plus accentué que dans la figure 2.

Fig. 4. — Allongement du méristème inflorescentiel; *b* 1 à *b* 6, bractées des six premiers épillets; *e* 1, *e* 2, *e* 3, initiums des trois premiers épillets. Coloration intense du sommet. Remarquer la polarité cytologique à la base des ébauches.

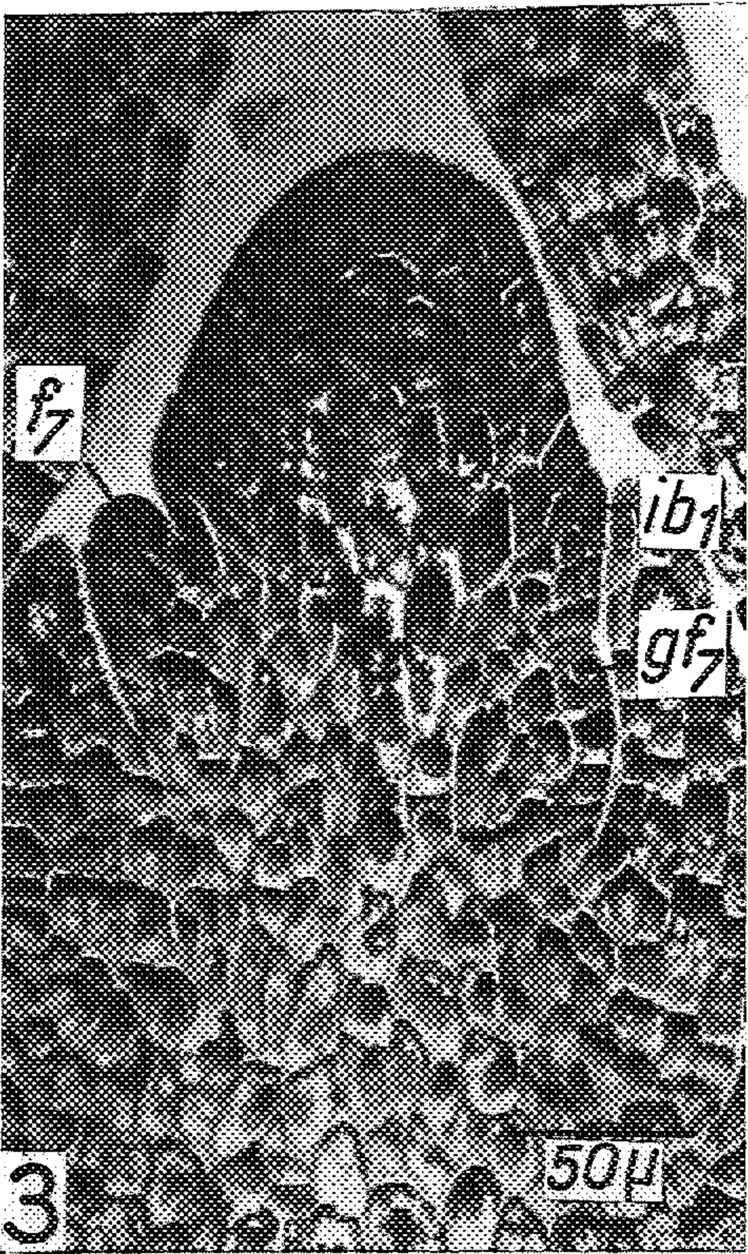
Fig. 5. — Apex inflorescentiel plus avancé montrant 11 primordiums d'épillets bien développés; *e*, primordium d'épillet; *b*, bractée abortive. L'extrémité apicale est le lieu le plus riche en RNP.



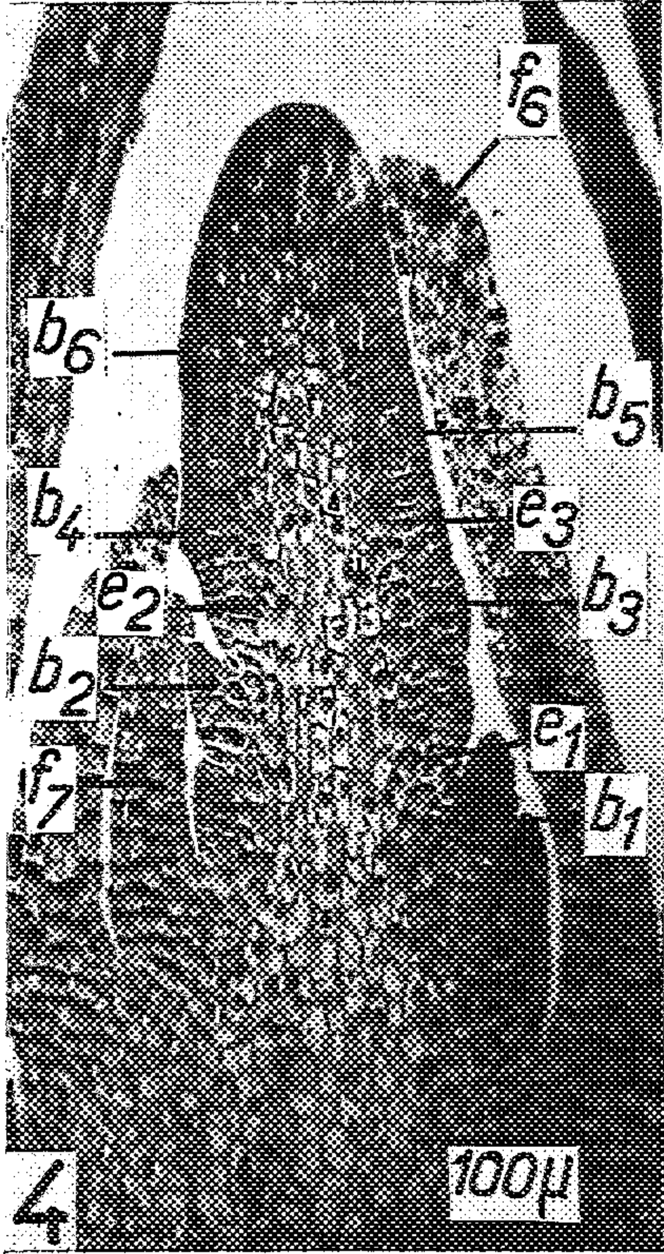
f4
20μ
f5
Ma
T
Ai
C
if6
Mm
bg4
1

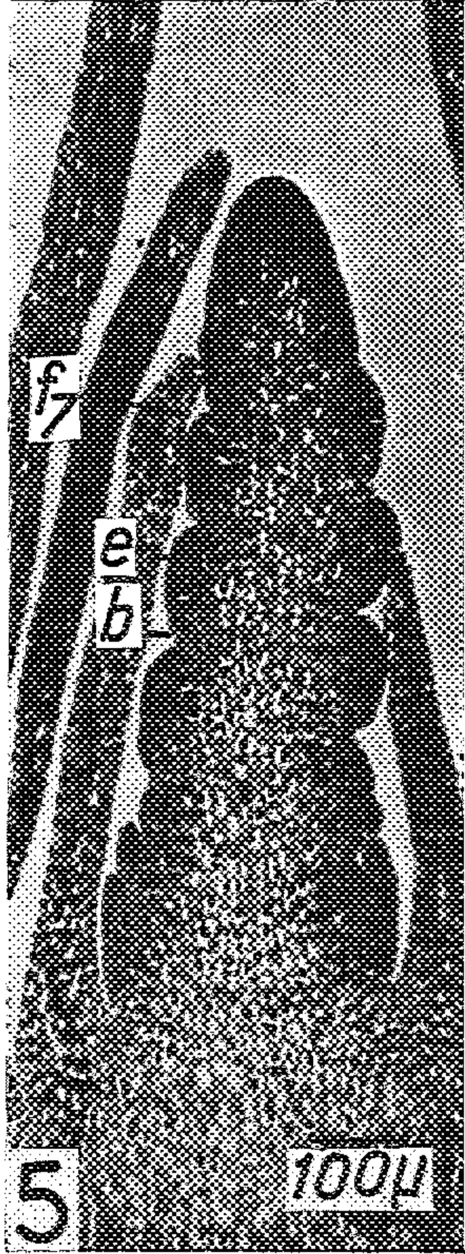
50μ
f5
f6
pf7
gf6
2

f7
ib1
gf7
50μ
3

f6
b6
b5
b4
e3
e2
b3
b2
e1
f7
b1
100μ
4

f7
e
b
100μ
5

assises superficielles, qui représentent des bractées abortives. La bractée constitue la crête inférieure (*c. i*), et le primordium de l'épillet, la crête supérieure (*c. s.*).

Lorsqu'apparaît le troisième initium foliaire (*pl.* I, *fig.* 3), qui représente la bractée (*ib* 1) du premier épillet non encore individualisé, les différences de colorabilité cytoplasmique dans la zone superficielle de l'apex s'atténuent par suite de l'enrichissement en RNP des cellules apicales.

Ensuite, le méristème inflorescentiel s'étant allongé considérablement (*pl.* I, *fig.* 4) la zone apicale est alors plus vivement colorée que les flancs. Ceux-ci, d'aspect vacuolisé, n'ont guère différencié à ce stade que les bractées des premiers épillets (*b* 1, ..., *b* 6), formations destinées à avorter rapidement. A leur aisselle, sous les deux assises superficielles, les cellules initiales des épillets (*e* 1, *e* 2, *e* 3) commencent à se distinguer parfois par leur colorabilité plus forte.

Lorsque les primordiums d'épillets commencent à se développer (*pl.* I, *fig.* 5, *e*), la zone externe de l'apex forme un manchon à peu près uniformément coloré avec pourtant une prédominance apicale et seulement interrompu par les bractées rudimentaires (*b*) pauvres en RNP.

Pendant la phase d'initiation foliaire, les zones les plus riches en RNP coïncident exactement avec celles de plus grande activité mitotique, et dessinent l'*anneau initial* caractéristique de l'état végétatif. L'activation apicale intense qui se produit lors du passage à l'état floral est également confirmée par l'enrichissement considérable en RNP des cellules du *méristème d'attente*. Ces variations dans la répartition des RNP au cours du développement soulignent les différences de fonctionnement des méristèmes végétatif et reproducteur; dans le premier, la zone de régénération et de croissance de l'apex est presque exclusivement subapicale, dans le second elle est essentiellement apicale. Dans les deux processus ontogéniques, la teneur du cytoplasme des cellules en RNP est un indice fidèle de leur activité de prolifération. La répartition de ces substances traduit également la polarité des cellules proliférantes.

(1) R. BUVAT, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1989.
(2) N. POUX, *Rev. Cyt. Biol. Vég.*, 19, 1958, p. 273-305.
(3) C. BARNARD, *Austr. J. Bot.*, 3, 1955, p. 1-20.

GÉNÉTIQUE. — *Perte d'une fonction enzymatique essentielle à la suite de l'élimination d'un type nucléaire d'un mycélium dicaryotique de Coprin.* Note (*) de MM. **Alan H. Mehler** et **Georges Prévost**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le mycélium dicaryotique de *Coprinus* obtenu par confrontation des mutants *ur* 4 et *ur* 7, se développe sur un milieu qui ne contient pas d'uracile. Le protoplasme de ce mycélium, capable de synthétiser toutes les enzymes nécessaires à la formation de l'uracile, perd son pouvoir de fabriquer une enzyme essentielle à cette synthèse lorsqu'un de ses types nucléaires est éliminé.

La synthèse d'une enzyme par une cellule dépend-elle de la présence continue du gène spécifique qui la contrôle ? Des expériences semblent indiquer que des cellules anucléées peuvent poursuivre la synthèse de certaines enzymes. Hämmerling, par exemple, a montré ([1]) qu'une synthèse très importante d'enzymes était possible dans des fragments anucléés d'*Acetabularia* sans d'ailleurs qu'il y ait croissance de ces fragments. Brachet a fait des constatations semblables sur une Amibe ([2]). Toutefois, les études de Horowitz et Fling portant sur la tyrosinase de *Neurospora* ([3]) semblent conduire à des conclusions différentes. Un hétérocaryote résultant de la confrontation d'une souche à enzyme thermolabile avec une souche à enzyme thermostable synthétise les deux enzymes. Les souches monocaryotiques obtenues à partir de l'hétérocaryote par microdissection ne contiennent plus qu'une seule enzyme. La disparition d'un type nucléaire s'accompagne donc de la disparition de l'enzyme correspondante. Il faut noter que, dans cette expérience, une prolifération cellulaire importante a lieu entre le moment de l'élimination d'un type nucléaire et le moment où le dosage de l'enzyme devient possible. Des modifications cytoplasmiques considérables peuvent se réaliser durant cette prolifération.

Nous nous sommes proposés de réaliser une expérience voisine de celle de Horowitz et Fling en utilisant le Basidiomycète *Coprinus fimetarius* (Fr. ex L.) et en opérant dans des conditions telles que le test de l'activité enzymatique puisse être fait *immédiatement* après l'élimination de l'un des types nucléaires.

Nous avons utilisé pour nos expériences deux souches : *ur* 4 et *ur* 7 exigeant l'uracile pour leur croissance. Les caractères $ur^-$ de ces deux souches sont contrôlés par deux gènes indépendants interrompant la voie de biosynthèse de l'uracile en deux points différents. Les mutants *ur* 4 et *ur* 7 ayant été obtenus à la suite de l'irradiation de spores du type sauvage ($ur^+$) par les rayons X, il a été nécessaire « d'isogénéiser » les deux souches mutantes par des croisements successifs avec une souche sauvage de référence : à la suite de ces croisements, les souches mutantes ne diffèrent plus de la souche sauvage que par les gènes *ur* 4 et *ur* 7 et peut-être par des gènes intimement liés à ces derniers.

Les mutants *ur* 4 et *ur* 7 ne présentent aucun développement mycélien sur un milieu sans uracile. Les mycéliums dicaryotiques obtenus par confrontation de *ur* 4 par *ur* 7 : (*ur* 4 × *ur* 7) croissent sur un milieu sans uracile à la même vitesse qu'un dicaryote résultant de la confrontation de deux souches $ur^+$ : ($ur\ 4^+ \times ur\ 7^+$).

Un mycélium dicaryotique (*ur* 4 × *ur* 7) qui s'est développé sur un milieu sans uracile est dilacéré mécaniquement jusqu'à ce que les fragments obtenus comportent en moyenne deux articles mycéliens. Ces fragments, convenablement dilués, sont alors mis en suspension dans du milieu gélosé ([4]) avec ou sans uracile. Cette suspension est répartie à 45° C dans des boîtes de Pétri. Après incubation à 25° C pendant trois jours, les colonies issues des fragments mycéliens sont suffisamment développées pour qu'il soit possible de distinguer micro- et macroscopiquement les colonies monocaryotiques des dicaryotiques. D'autre part, au cours de l'incubation, l'évolution des filaments mycéliens a été suivie au microscope à contraste de phase. Les colonies monocaryotiques n'apparaissent que dans le milieu contenant de l'uracile; les colonies dicaryotiques se développent dans les deux milieux : avec et sans uracile.

TABLEAU I

| Souches traitées. | Milieu. | Nature et nombre de colonies. | | |
|---|---|---|---|---|
| A. (*ur* 4 × *ur* 7).......... | Sans uracile | 532 | colonies | dicaryotiques |
| | | 0 | » | monocaryotiques |
| | Avec » | 615 | » | dicaryotiques |
| | | 1 942 | » | monocaryotiques (*) |
| B. ($ur\,4^+ \times ur\,7^+$)......... | Sans » | 51 | » | dicaryotiques |
| | | 245 | » | monocaryotiques |
| | Avec » | 64 | » | dicaryotiques |
| | | 206 | » | monocaryotiques |
| C. ($ur\,4 \times ur\,7^+$).......... | Sans » | 45 | » | dicaryotiques |
| | | 190 | » | monocaryotiques |
| | Avec » | 58 | » | dicaryotiques |
| | | 460 | » | monocaryotiques |

(*) Sur 100 colonies prélevées au hasard parmi les 1942 : 62 étaient *ur* 4 et 30 *ur* 7.

Nous constatons (tableau I, A) que les filaments monocaryotiques provenant de la dilacération du dicaryote (*ur* 4 × *ur* 7) ne se développent pas dans du milieu sans uracile; il est possible de voir au microscope qu'il n'y a aucune croissance résiduelle. Ces filaments ne sont cependant pas tous morts, car repiqués sur du milieu qui contient de l'uracile, 30 % d'entre eux donnent naissance à des colonies monocaryotiques des types *ur* 4 et *ur* 7. Un noyau capable de maintenir la croissance en présence d'uracile est donc présent dans le protoplasme de certains fragments incapables de se développer sans uracile.

Nous avons vérifié que des mycéliums monocaryotiques *ur* 4 et *ur* 7 ayant subi le même type de dilacération que le mycélium (*ur* 4 × *ur* 7) ne se développent pas dans un milieu sans uracile, alors qu'ils donnent naissance à des colonies monocaryotiques dans un milieu contenant de l'uracile.

Un mycélium dicaryotique ($ur\,4^{+} \times ur\,7^{+}$) dilacéré dans les mêmes conditions que ($ur\,4 \times ur\,7$) donne naissance à un nombre sensiblement égal de colonies monocaryotiques dans le milieu contenant de l'uracile et dans le milieu n'en contenant pas (tableau I, B).

Enfin un mycélium ($ur\,4 \times ur\,7^{+}$) traité donne naissance à environ deux fois plus de colonies monocaryotiques sur milieu contenant de l'uracile que sur milieu sans uracile (tableau I, C).

Le fait que des fragments incapables de croître sur le milieu sans uracile possèdent un noyau, permet d'éliminer l'hypothèse de l'existence d'une fonction nucléaire non spécifique de la synthèse de l'uracile qui serait responsable de l'arrêt de la croissance. Dans le cas des expériences d'Hämmerling où le noyau unique de la cellule d'*Acetabularia* était éliminé, il était difficile d'écarter cette hypothèse; dans ce cas, l'absence de croissance n'était pas forcément due à l'absence de systèmes de synthèse enzymatique.

Nos résultats semblent confirmer ceux de Horowitz et Fling : un fragment de mycélium ne continue pas la synthèse d'un métabolite essentiel quand le noyau contenant le gène responsable de la synthèse de ce métabolite est éliminé. Dans le cas de nos expériences, le métabolite en cause est indispensable à la croissance du mycélium en absence d'uracile et son élimination se traduit par un arrêt de croissance immédiat.

Une réserve peut être formulée quant à notre expérience; il est possible que le système cytoplasmique responsable de la synthèse enzymatique perde un constituant essentiel en même temps que le noyau pendant le processus de dilacération; le constituant essentiel pourrait disparaître par diffusion ou parce qu'il est intimement lié topographiquement au noyau.

Quoi qu'il en soit, le protoplasme des fragments de mycélium qui pouvaient synthétiser toutes les enzymes nécessaires à la formation de l'uracile, perd instantanément son pouvoir de synthétiser une enzyme essentielle lorsque l'un des types nucléaires est éliminé. Notre expérience indique donc qu'une action continue et spécifique de la région nucléaire est nécessaire à la formation de l'enzyme et que le cytoplasme ne possède pas en lui-même la propriété de former une enzyme spécifique ([5]).

(*) Séance du 11 janvier 1960.

([1]) J. Hämmerling, H. Clauss, K. Keck, G. Richter et G. Werz, *Exp. Cell Research*, suppl. 6, 1959, p. 210-226.

([2]) J. Brachet, H. Chanterenne et F. Vanderhaeghe, *Biochim. et Biophys. Acta*, 18, 1955, p. 544.

([3]) N. H. Horowitz et M. Fling, *Proc. Nat. Acad. Sc. Washington*, 42, 1956, p. 498-501.

([4]) Milieu synthétique glucosé contenant 7 g d'agar Difco lavé par litre. Concentration en uracile pour les milieux contenant de l'uracile : 15 µg/ml. Pour la formule du milieu synthétique, voir *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 406.

([5]) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation », Washington 25, U. S. A.

(*Laboratoire de Génétique Physiologique, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Les anthocyannes du genre* Vitis. *Application à la différenciation des vins.* Note (*) de M. **Pascal Ribereau-Gayon**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les études que nous poursuivons depuis 1953 [1] sur les anthocyannes nous ont conduit à établir une méthode [2] permettant la différenciation des vignes européennes (*V. vinifera*) ou hybrides. Nous discutons dans la présente Note les principes et les limites d'application de cette méthode en tenant compte des résultats les plus récents [3].

Les observations essentielles sont les suivantes :

1° On ne trouve jamais d'anthocyannes à l'état de diglucosides dans les baies de *V. vinifera.*

2° La présence de diglucosides anthocyaniques dans la baie est une propriété de *V. riparia* et *V. ruspestris.*

3° Le caractère « présence de diglucosides » se transmet au cours des hybridations par le mode dominant.

*V. riparia* et *V. rupestris* sont les deux espèces intervenant le plus fréquemment dans les hybridations; on comprend donc que la majorité des hybrides producteurs cultivés contiennent des diglucosides dans leur matière colorante. Mais le caractère « absence de diglucosides » de *V. vinifera* est récessif; il peut réapparaître après plusieurs croisements. Ainsi une hybridation entre *V. riparia* et *V. vinifera* donne une population d'hybrides F 1 ayant tous le caractère « présence de diglucosides »; mais si l'on recroise l'un de ces hybrides F 1 avec *V. vinifera* on obtient une nouvelle population d'hybrides F 2 dont la moitié aura le caractère « présence de diglucosides » et l'autre moitié le caractère « absence de diglucosides »; les fruits de ces derniers auront donc la même matière colorante que ceux de *V. vinifera.*

Ces considérations théoriques ont été confirmées par l'expérience [4] : la majorité des hybrides producteurs répandus présentent des diglucosides anthocyaniques dans leur matière colorante, mais une faible proportion d'entre eux possède la même matière colorante que *V. vinifera* (Seibel 5455 par exemple).

La méthode consiste donc en une identification des diglucosides anthocyaniques : leur présence prouve la nature hybride d'un raisin ou d'un vin mais leur absence ne suffit pas pour affirmer qu'il s'agit d'un raisin ou d'un vin de *V. vinifera.* La présence éventuelle de diglucosides est mise en évidence à l'aide d'une technique personnelle, dérivée de la chromatographie sur papier, dont on trouvera la description dans l'Ouvrage de J. Ribereau-Gayon et E. Peynaud [5]. L'application de cette technique donne, à partir de la matière colorante des raisins ou des vins, soit une tache (monoglucosides) dans le cas de *V. vinifera,* soit deux taches (mono-

glucosides et diglucosides) dans le cas d'un hybride. La présence de la deuxième tache, correspondant aux diglucosides, peut être confirmée et précisée par sa fluorescence rose brique en lumière de Wood. Il faut éviter de chauffer les feuilles de papier pour en accélérer le séchage, car il apparaît ainsi, à partir des vins de *V. vinifera*, une substance ayant une fluorescence rose orangé correspondant peut-être à une transformation de leuco-anthocyannes; cependant, cette tache n'a pas vraiment ni la couleur ni l'emplacement de celle des diglucosides.

Nous avons fait une étude aussi complète que possible de *V. vinifera* ([3])-([4]) en étudiant les fruits d'un grand nombre de variétés, et l'influence sur la matière colorante de différents facteurs (conditions climatiques et géographiques); cette étude nous a permis de conclure à l'absence générale des diglucosides anthocyaniques chez *V. vinifera* ([3]).

Quelques auteurs n'ont pas confirmé ce résultat, mais chaque fois qu'il s'est agi d'un cas précis pouvant être contrôlé, son étude objective nous a conduit à maintenir notre point de vue. Les résultats de certains travaux ([6]), ([7]) concluant à la présence possible de diglucosides chez Cabernet-Sauvignon ont déjà été discutés et infirmés ([3]). Récemment, Dourmichidze et Noutsoubidze ([8]) ont signalé la présence de diglucosides chez quelques *V. vinifera* parmi lesquels nous avons pu étudier : aleatico, portugais, morastelle ([9]); nous n'avons pas confirmé leurs résultats car nous n'avons pas trouvé de diglucosides anthocyaniques dans les raisins de ces trois cépages. Comme ces auteurs utilisent les méthodes que nous avons décrites, on peut penser que les divergences de résultats proviennent de l'identification des échantillons et non de l'étude des anthocyannes proprement dite. D'autre part, il est bien difficile d'envisager une mutation, naturelle ou artificielle, qui modifierait d'une façon aussi importante la matière colorante, et qui conduirait en somme à modifier profondément la nature du cépage.

Si nous n'avons pas étudié la totalité des variétés de *V. vinifera*, nous avons envisagé toutes celles dont la culture est généralisée en France; nous sommes, par conséquent, certain que tous les vins français issus de *V. vinifera* sont exempts de diglucosides.

*En conclusion*, nous estimons qu'on peut considérer l'absence de diglucosides chez *V. vinifera* comme un phénomène général et que, par conséquent, il n'existe aucune objection scientifique empêchant de baser sur ce principe une méthode de différenciation des vins de *V. vinifera* et d'hybrides.

Il ne peut y avoir discordance dans les conclusions que lorsqu'on se trouve à la limite de perception de la méthode. On peut avoir à étudier des mélanges de vins nécessitant la mise en évidence de traces de diglucosides; l'appréciation peut dépendre dans ce cas du mode opératoire (en particulier de la qualité du papier) et de l'opérateur. Il y aurait intérêt à chiffrer les résultats de la chromatographie en les exprimant en pourcentage d'un hybride bien défini et en fixant conventionnellement un

pourcentage minimal (de l'ordre de quelques pour-cent) au-dessous duquel la sensibilité n'est plus suffisante pour autoriser une conclusion sûre.

Signalons enfin le cas des vins vieux dont la matière colorante donne une traînée par chromatographie [10], mais en aucun cas la substance fluorescente spécifique des hybrides ne peut apparaître.

(*) Séance du 11 janvier 1960.

[1] P. RIBEREAU-GAYON, *C. R. Acad. Agric.*, 39, 1953, p. 800; J. et P. RIBEREAU-GAYON, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2114 et 2188.

[2] P. RIBEREAU-GAYON, *Ann. Falsif. Fraudes*, 47, 1954, p. 431 et 49, 1956, p. 381.

[3] P. RIBEREAU-GAYON, *Recherche sur les anthocyannes des végétaux. Application au genre* Vitis. *Thèse Sciences Physiques*, Paris, 1959.

[4] P. RIBEREAU-GAYON, P. SUDRAUD et P. M. DURQUETY, *Rev. Gén. Bot.*, 62, 1955, p. 667.

[5] J. RIBEREAU-GAYON et E. PEYNAUD, *Analyse et Contrôle des Vins*, Béranger, Paris, 1958.

[6] V. J. STASUNAS, *Thèse*, 1955, University Microfilm, Publication nº 12.737, Ann Arbor, Michigan, U. S. A.

[7] A. H. BOCKIAN, R. E. KEPNER et A. D. WEBB, *J. Agric. and Food Chem.*, 3, 1955, p. 695.

[8] S. V. DOURMICHIDZE et N. O. NOUTSOUBIDZE, *Communication à l'Académie des Sciences de la République S. S. de Géorgie*, 21, 1958, p. 677.

[9] M. le Professeur Branas, de l'École Nationale d'Agriculture de Montpellier, a bien voulu nous fournir ces échantillons.

[10] J. RIBEREAU-GAYON et P. RIBEREAU-GAYON, *Xe Congrès International des Industries Agricoles*, Madrid, 1954.

(*Laboratoire d'Œnologie et Chimie agricole,*
*Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques constituants des écorces de* Prunus Mahaleb *L.* (*Rosacées*). Note de M. **Victor Plouvier**, transmise par M. Gabriel Bertrand.

Dès 1941, j'ai signalé la présence fréquente d'hétérosides flavoniques dans les feuilles de Rosacées du genre *Prunus*, en particulier dans le sous-genre *Cerasus* Tourn. (1). Les découvertes récentes, par plusieurs auteurs, de nombreux dérivés flavoniques dans le bois de cœur des cerisiers, m'ont incité à poursuivre la recherche des hétérosides dans les écorces ou feuilles de quelques espèces non encore examinées.

Le présent travail porte sur les écorces du Cerisier de Sainte-Lucie (*Prunus Mahaleb* L.), arbre originaire d'Europe, remarqué par l'odeur aromatique de ses rameaux contusés. A l'aide de méthodes simples, j'en ai isolé plusieurs substances cristallisées et notamment un hétéroside nouveau pour lequel je propose le nom de mahaleboside. L'extraction et l'identification de ces composés sont résumées ci-dessous.

*Prunitroside.* — Les écorces sèches broyées sont épuisées par deux traitements à l'alcool à 95° bouillant; l'extrait alcoolique repris par l'eau est agité à l'éther. Un hétéroside cristallise dans cette liqueur aqueuse abandonnée en lieu frais. Rendement (août) : avec deux arbres différents, 0,95 et 1,85 % brut pour 100 g sec. Purification par cristallisations dans l'eau ou l'ester acétique hydraté.

Aiguilles longues et fines ou prismes incolores, inodores. Desséché à 100°, le produit stable à l'air perd environ une molécule d'eau; un séjour dans une atmosphère saturée d'eau suivie d'un séchage à l'air porte l'hydratation vers $4H_2O$. Cet hétéroside presque insoluble dans l'eau froide se dissout facilement dans l'eau bouillante et cristallise en masse volumineuse par refroidissement. Sa fusion n'est pas nette : pâteuse dès 160°, instantanée vers 181°. $[\alpha]_D$ (anhydre) — 82°,5 (pyridine). Coloration jaune avec $H_2SO_4$, nulle avec NaOH diluée. Composition centésimale conforme à la formule $C_{22}H_{22}O_{10}$ (anhydre).

L'hydrolyse acide ($H_2SO_4$) est facile : l'aglycone cristallisé apparaît avant le début de l'ébullition. L'hydrolyse par l'émulsine est très lente (effectuée sur une suspension de fines aiguilles). Le sucre formé a été identifié au glucose (osazone F 230°). L'aglycone est purifié par cristallisation dans l'alcool : aiguilles blanc crème, anhydres, très peu solubles dans les solvants usuels, F 240° (avec sublimation). Optiquement inactif (pyridine). Coloration jaune avec $H_2SO_4$, nulle avec NaOH diluée, brun pourpre intense avec $FeCl_3$. Composition centésimale conforme à la formule $C_{16}H_{12}O_5$. Dérivé diacétylé F 224°. Déméthylation par l'acide iodhydrique fournissant la génistéine (trihydroxy-4'.5.7 isoflavone) (F 307°).

Ces propriétés identifient l'aglycone à la prunétine (dihydroxy-4'.5

méthoxy-7 isoflavone) déjà isolée du bois de cœur de *P. Mahaleb* par H. Pacheco ([2]). Par suite, l'hétéroside se trouve identifié à la prunitrine (prunitroside) isolée des écorces de *Prunus emarginata* Walp. par H. Finnemore ([3]). Cet auteur n'a pas indiqué les constantes de la prunitrine : cependant, l'hydratation, les solubilités et la facilité d'hydrolyse font reconnaître ce seul hétéroside connu de la prunétine, rencontré uniquement chez *P. emarginata.*

*Prunétine.* — La liqueur aqueuse d'extraction concentrée à consistance sirupeuse et abandonnée pendant longtemps laisse cristalliser de la prunétine (Rdt 0,5 %). Celle-ci existe donc à l'état libre à côté du prunitroside. Le *P. Mahaleb* est la huitième espèce du sous-genre *Cerasus* où l'on rencontre cette isoflavone.

*Méthoxy-7 coumarine* (méthylombelliférone, herniarine). — Obtenue par concentration des liqueurs éthérées d'agitation et par des reprises à l'éther de pétrole et à l'eau bouillante. Rdt, brut 1,3 %. Purification par cristallisation dans l'alcool à 70°. Caractères d'identification : prismes légèrement jaunâtres, à odeur et saveur aromatiques, insolubles dans l'eau froide, F 115-116°. Dissolution dans $H_2SO_4$ avec fluorescence bleue intense. Composition centésimale conforme à la formule $C_{10}H_8O_3$. Dosage de méthoxyle indiquant un $OCH_3$.

La méthoxy-7 coumarine avait déjà été isolée de plantes aromatiques appartenant à diverses familles : deux Caryophyllacées (*Herniaria glabra* L., par Gobley, 1874; *H. hirsuta* L., par L. Barth et J. Herzig, 1889), trois Composées (*Matricaria Chamomilla* L., par F. B. Power et H. Browning, 1914; *Eupatorium ayapana* Vent., par K. N. Bose et N. C. Nag, 1937; *Artemisia Dracunculus* L., par E. Steinegger et O. Hahn, 1953), une Labiée (*Lavandula officinalis* Chaix, par A. S. Pfau, 1927), une Rutacée (*Ruta montana* L., par A. S. Pfau, 1939). La famille des Rosacées est donc la cinquième dans laquelle on rencontre cette substance.

*Mahaleboside.* — La méthode d'extraction comprend l'épuisement des écorces sèches par l'acétone (Soxhlet), la défécation de l'extrait acétonique par le sous-acétate de plomb, l'élimination du plomb en excès par l'hydrogène sulfuré, le traitement de l'extrait déféqué par l'ester acétique hydraté. Le mahaleboside cristallise dans ce solvant et dans l'extrait (d'où il est libéré par lavage à l'alcool froid). Rdt (octobre) : avec deux arbres différents, 0,09 et 0,38 %. Purification par cristallisations dans l'eau ou l'alcool à 95°.

Aiguilles longues et fines (eau) ou plates et brillantes (alcool), incolores, inodores, de saveur amère, anhydres, peu solubles dans l'eau ou l'alcool froids. F 268° (inst.) (déc.). $[\alpha]_D$ — 36°2 (pyridine). Coloration jaune instable avec $H_2SO_4$, nulle avec NaOH diluée (solutions non fluorescentes). Pas de coloration avec $FeCl_3$. Pas d'acidité au bicarbonate de sodium. Composition centésimale conforme à la formule $C_{15}H_{16}O_8$.

L'hydrolyse acide (solution à 1,5 %, $H_2SO_4$ à 3,5 %) est effectuée à 100° pendant 3 h. La dissolution n'est pas immédiate. Après refroidissement, l'aglycone cristallise en longues aiguilles; il est enlevé par l'éther. Le sucre formé, identifié au glucose par son osazone et par chromatographie sur papier (spot unique) a été dosé par son pouvoir réducteur. L'aglycone et le glucose se trouvent en quantités équimoléculaires. Le mahaleboside est également hydrolysable par l'émulsine : pour faciliter l'action fermentaire, sa solubilité dans l'eau a été augmentée par addition de l'extrait déféqué d'où il avait été isolé (extrait préalablement hydrolysé par l'émulsine).

L'aglycone est purifié par cristallisation dans l'eau : aiguilles ou prismes incolores, inodores, anhydres, solubles dans l'alcool et l'acétone, très peu solubles dans le benzène ou l'eau froide. F 229° (inst.), sublimation dès 170°. Avec $H_2SO_4$, coloration jaune instable; avec NaOH diluée, coloration jaune orangé instable puis brunissement : ces solutions ne sont pas fluorescentes. Coloration bleu vert avec $FeCl_3$. Pas d'acidité au bicarbonate de sodium. Composition centésimale conforme à la formule $C_9H_6O_3$. Dérivé acétylé en aiguilles soyeuses, F 83-84°. Le spectre d'absorption dans l'infrarouge, proche de celui de l'ombelliférone (hydroxy-7 coumarine), révèle l'existence des mêmes éléments structuraux (double liaison, fonctions alcool et cétone). Toutes ces propriétés rangent l'aglycone étudié parmi les hydroxycoumarines.

On connaît les six monohydroxycoumarines prévues par la théorie (hydroxyle en position 3, 4, 5, 6, 7, 8); d'après la littérature, elles fondent respectivement à 151, 206-233, 225-229, 250, 226-230 et 156°. Trois d'entre elles ont donc des points de fusion proches de celui de l'aglycone. L'hydroxy-4 étant éliminée par son caractère acide, l'hydroxy-7 par la forte fluorescence de ses solutions, il ne reste que l'hydroxy-5, composé obtenu par synthèse et décrit par H. A. Shah et R. C. Shah (1938) et H. Böhme (1939) ([4]). Les propriétés indiquées par ces auteurs concordent avec celles qui figurent ci-dessus. Ainsi, malgré l'absence de produit de référence, je crois pouvoir identifier l'aglycone du mahaleboside à l'hydroxy-5 coumarine. Jusqu'à maintenant, l'ombelliférone était la seule hydroxycoumarine rencontrée à l'état hétérosidique ou libre chez les végétaux.

*En résumé*, les substances suivantes ont été isolées à l'état cristallisé : la prunétine, le prunitroside (hétéroside de la prunétine), la méthoxy-7 coumarine et un hétéroside nouveau, le mahaleboside $C_{15}H_{16}O_8$, hydrolysable en glucose et hydroxy-5 coumarine.

(1) V. Plouvier, *Thèse Doct. Sc. Nat.*, Paris, 1941, p. 120.
(2) H. Pacheco, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 41, 1959, p. 111.
(3) H. Finnemore, *Pharm. J.*, 31, 1910, p. 604.
(4) H. A. Shah et R. C. Shah, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1832; H. Böhme, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 72, 1939, p. 2130.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, Paris.*)

ZOOLOGIE. — *Hybridation expérimentale et naturelle entre* Sphæroma hookeri *Leach et* Sphæroma rugicauda *Leach.* Note (*) de M. **Robert Lejuez**, présentée par M. Louis Fage.

*Sphæroma hookeri* et *Sphæroma rugicauda* s'hybrident facilement au laboratoire. Par certains caractères (péréiopodes I), les hybrides sont intermédiaires entre leurs parents. Mais les carènes du pléotelson des *hookeri* se retrouvent chez les hybrides des deux sexes. La descendance de type hybride d'une femelle *hookeri* récoltée ovigère dans la nature prouve la réalité d'une hybridation naturelle.

J'ai signalé récemment (1) que les espèces *Sphæroma hookeri* Leach et *Sphæroma monodi* Bocquet, Hœstlandt, Lévi pouvaient s'hybrider au laboratoire et insisté sur l'aspect intermédiaire présenté par les hybrides de première génération entre ces deux bonnes espèces. L'hybridation de *Sphæroma hookeri* et *Sphæroma rugicauda* Leach, espèces très voisines par leurs caractères morphologiques et biologiques (toutes deux habitant des eaux saumâtres) a également été obtenue; je me propose, dans la présente Note, de préciser quelques caractères essentiels des hybrides issus de croisements entre *hookeri* (provenant du canal de Caen à la mer) et *rugicauda* (récoltés sur la côte occidentale du Cotentin, à Regnéville et Barneville). Sur quatre essais de croisements effectués dans le sens ♀ *hookeri* × ♂ *rugicauda*, deux ont été positifs et ont fourni 32 descendants; dans le sens ♀ *rugicauda* × ♂ *hookeri*, trois croisements sur cinq ont réussi et donné naissance à 41 jeunes hybrides.

La distinction entre les espèces *rugicauda* et *hookeri* est souvent délicate et parfois même difficile. L'ornementation du pléotelson suffit cependant, dans la plupart des cas, à étayer une détermination certaine : il existe toujours, en effet, deux carènes tergales nettes chez les *hookeri* des deux sexes, alors qu'on n'observe jamais de crêtes franchement marquées chez les *rugicauda*; cependant, il arrive que chez certains *rugicauda* les granulations du pléotelson donnent l'impression d'être plus fortes suivant deux lignes correspondant aux carènes des *hookeri*, ce qui peut laisser subsister un doute au sujet de la détermination de tels individus. Mais l'ornementation des péréiopodes I, et notamment la phanérotaxie de leur propodite (*fig*, 1) fournissent des caractères décisifs, mis en évidence par Th. Monod (2), pour la séparation des deux espèces : si toutes deux possèdent bien, sur cet article des P I, à l'angle sterno-distal, une grosse phanère pectinée voisine d'une épine rostrale, les *rugicauda* possèdent en outre une rangée transversale distale, formée de quelques soies, qui fait défaut aux *hookeri*. Selon Monod, la rangée transversale des *rugicauda* comprendrait trois soies; je n'en n'ai jamais observé que deux, mais toujours présentes, sur tous les *rugicauda* récoltés dans le Cotentin ou dans la région de Roscoff. Chez les *hookeri*, mes observations confirment pleinement celles de Monod :

la rangée transversale distale est toujours absente. Quant aux hybrides, ils possèdent, comme leurs parents, les deux grosses phanères principales, mais, à la place de la rangée transversale du propodite de P I, on ne trouve qu'une longue soie, toujours présente cependant.

D'autre part, la sétosité des méropodites et ischiopodites des péréiopodes antérieurs est plus importante chez *rugicauda* que chez *hookeri*, les hybrides présentant une situation intermédiaire. Ces soies, de longueur sensiblement

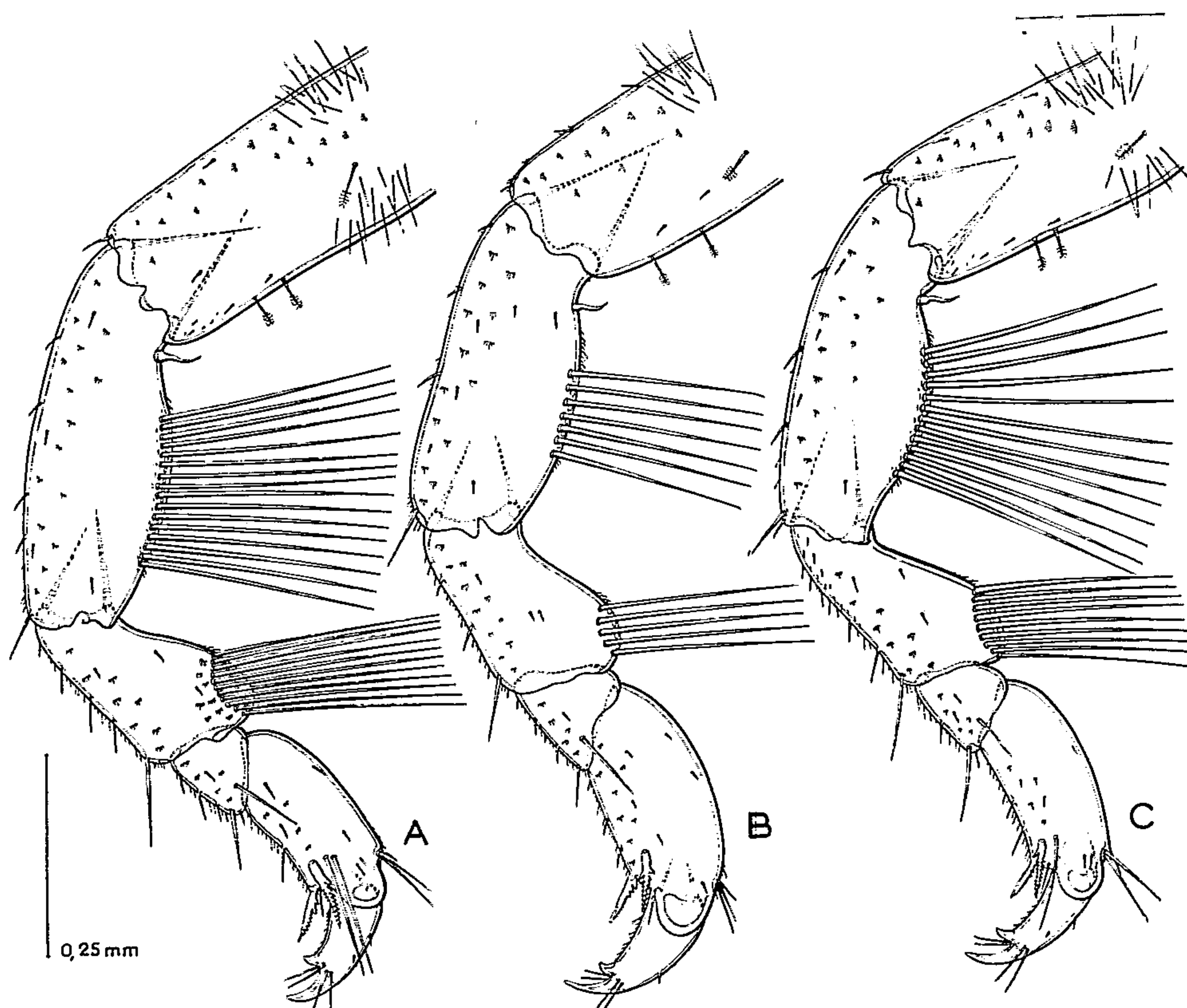



Fig. 1. — Péréiopodes I de mâles jeunes de *Sphæroma rugicauda* Leach (A), de *Sphæroma hookeri* Leach (B) et de l'hybride *rugicauda* × *hookeri* (C).

égale chez les deux parents et les hybrides, sont glabres dans leur partie basale, très finement plumeuses dans leur partie distale. Pour le premier péréiopode, on en compte, chez *hookeri*, 10-12 pour le méropodite et 14-16 pour l'ischiopodite; le méropodite des *rugicauda* en porte 18-25 et l'ischiopodite 25-35; chez les hybrides de taille comparable, le nombre de soies varie entre 15 et 20 pour le méropodite et entre 20 et 26 pour l'ischiopodite. Corrélativement sans doute, le lobe du méropodite des *hookeri* est moins développé que celui des hybrides et surtout que celui des *rugicauda*.

Si, par la structure et l'ornementation des péréiopodes I, les hybrides sont intermédiaires entre les *rugicauda* et les *hookeri*, ils réalisent au contraire, pour d'autres caractères, l'aspect phénotype de l'un ou de l'autre de leurs parents. Le pléotelson des hybrides, largement arrondi à

son bord postérieur, présente une surface tergale granuleuse (caractère surtout de *rugicauda*) ornée de deux carènes très courtes plus ou moins nettes (caractère de *hookeri*). Chez les *hookeri*, le contour tergal du pléotelson apparaît, en vue latérale, comme légèrement convexe dans sa partie proximale et concave dans sa région distale; chez les *rugicauda* et les hybrides, au contraire, le contour du pléotelson, observé dans les mêmes conditions, est nettement convexe et régulièrement bombé.

Le tri d'une collection de Sphéromes, récoltés par A. Cantacuzène et C. Bocquet au village de Penzé, près de Roscoff, a révélé que les deux espèces *rugicauda* et *hookeri* cohabitent en cette station. Les *hookeri* forment la majeure partie de la population, mais huit *rugicauda* indiscutables figuraient dans le lot étudié, qui comprenait une cinquantaine d'individus vivants. Parmi les femelles provenant de ce lot, récoltées ovigères et mises en élevage au laboratoire, une *hookeri* manifeste a donné des jeunes présentant les caractères hybrides qui viennent d'être signalés (possédant les deux crêtes tergales sur le pléotelson et une « rangée » distale de soies sur le propodite de P I réduite à une soie unique). Ce résultat semble établir la possibilité d'une hybridation naturelle entre *Sphæroma hookeri* et *Sphæroma rugicauda*; il conduit à soulever à nouveau le problème difficile, déjà abordé par Monod, de la signification systématique de ces deux formes voisines, problème dont la solution exigera pour le moins une analyse beaucoup plus détaillée de populations « mixtes » analogues à celles de Penzé.

(*) Séance du 11 janvier 1960.
(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1389.
(2) *Mém. Soc. Sc. Nat. Maroc*, 3e partie; *Sphæromatidæ*, 29, 1931, p. 1-91.

(*Faculté des Sciences de Caen
et Laboratoire maritime de Luc-sur-Mer.*)

CYTOLOGIE. — *Rôle de l'ergastoplasme dans l'élaboration du glycogène au cours de la formation du « paraboloïde » des cellules visuelles.* Note de Mlle **Nina Carasso**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Le cytoplasme du segment interne des cellules visuelles renferme, chez certains Vertébrés inférieurs, une inclusion de forme ovalaire connue sous le nom de « paraboloïde » ou « corps accessoire de Ranvier ». Cette inclusion, en général chromophobe [*voir* Ranvier ([1])], se colore intensément par les réactifs du glycogène ([2]), ([3]). Elle a été peu étudiée en microscopie électronique. Sjöstrand et Elfvin, 1956 ([4]) l'ont décrite succinctement chez le Crapaud comme contenant « des vacuoles et des vésicules ».

Nous avons étudié, au microscope électronique, chez le Pleurodèle, le mode de formation et l'ultrastructure du paraboloïde.

Processus de formation du paraboloïde. — *Après fixation osmique,* on observe, dans le cytoplasme de cellules visuelles *jeunes*, dans la région comprise entre l'ellipsoïde et le noyau, des membranes ergastoplasmiques souvent dépourvues de grains de Palade. L'ébauche du paraboloïde se forme à partir de ces membranes : entre les deux feuillets de certaines d'entre elles apparaissent des particules de 150 à 250 Å de diamètre environ, comportant en leur centre une zone beaucoup plus dense que la périphérie, de 75 à 100 Å de diamètre environ. Ces particules ont tendance à se grouper en amas dans lesquels les zones claires, plus ou moins fusionnées, présentent souvent un aspect grumeleux après fixation osmique; *après fixation au* $KMnO_4$ ([5]), ces mêmes zones apparaissent plus homogènes, et les contours des amas mieux définis (*fig.* 1, *pl.* IV).

Les membranes ergastoplasmiques situées *au centre* du paraboloïde ont tendance à perdre leur organisation et disparaissent entièrement en certains endroits (*pl.* I).

EXPLICATION DES PLANCHES.

*ap*, amas de particules; *er*, ergastoplasme; *G*, appareil de Golgi; *m*, résidus de membranes; *mi*, mitochondries; *p*, paraboloïde; *v*, vésicules.

Planche I.

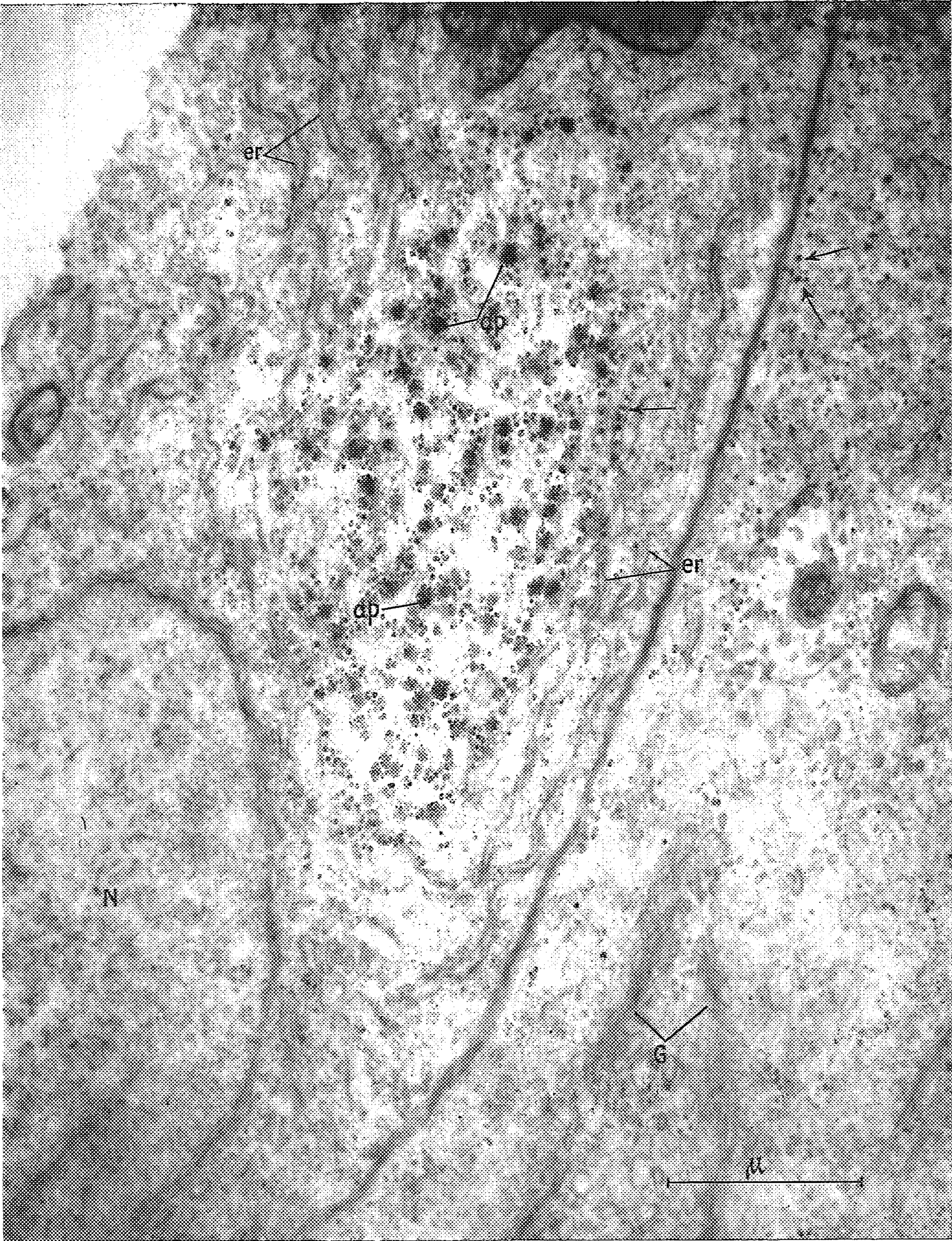
Coupe longitudinale d'un jeune cône de Pleurodèle; entre les feuillets des lames ergastoplasmiques, on observe des particules parfois alignées (flèches), souvent groupées en amas. Les membranes ergastoplasmiques tendent à s'estomper au centre du paraboloïde. Dans la cellule de droite, particules éparses dans le cytoplasme (flèches). (G × 36 000.)

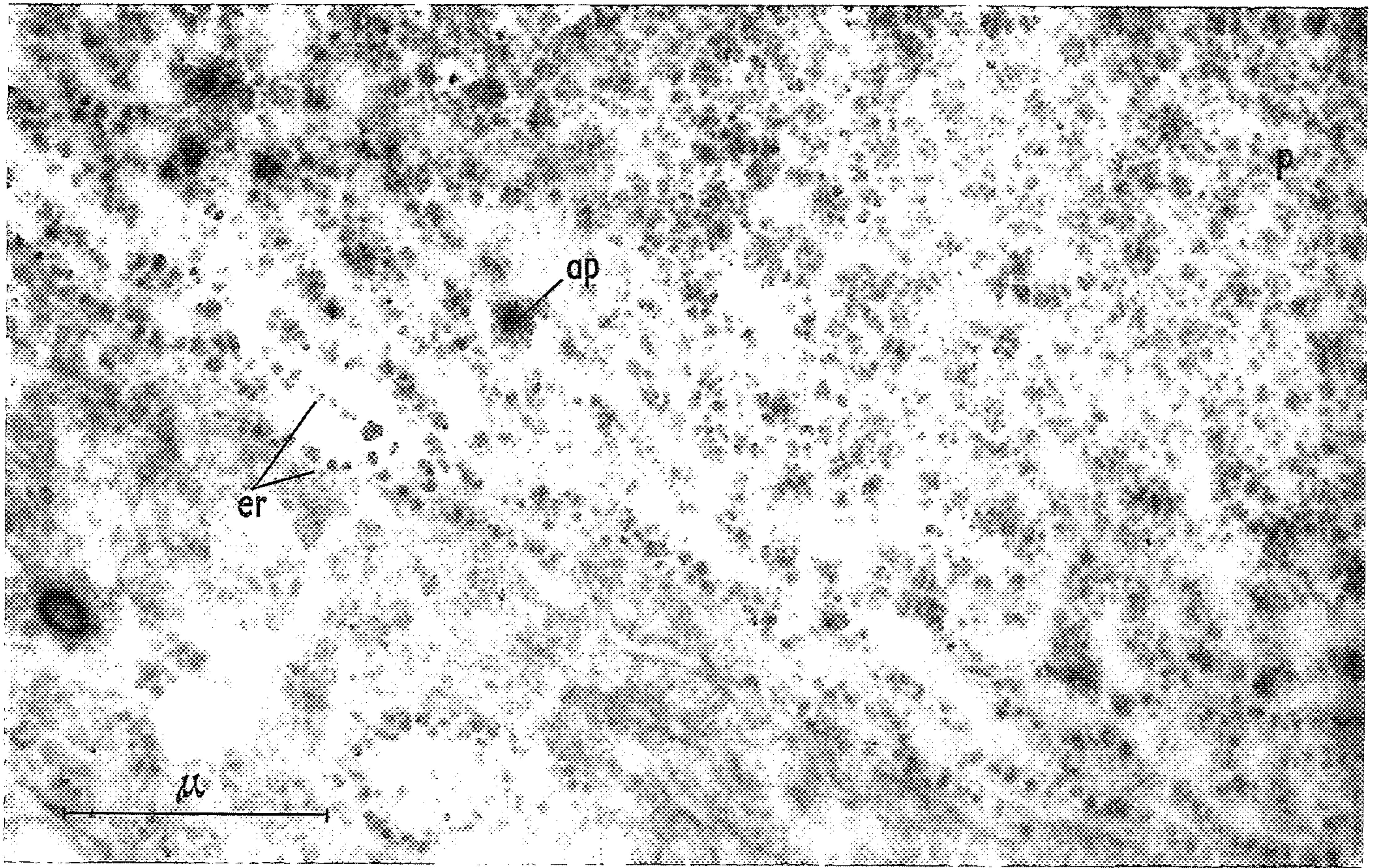
Planche II.

Fig. 1. — Portion de paraboloïde d'une cellule jeune; dans la partie périphérique, les particules se trouvent entre les feuillets de l'ergastoplasme; plus au centre, les membranes ont disparu. (G × 36 000.)

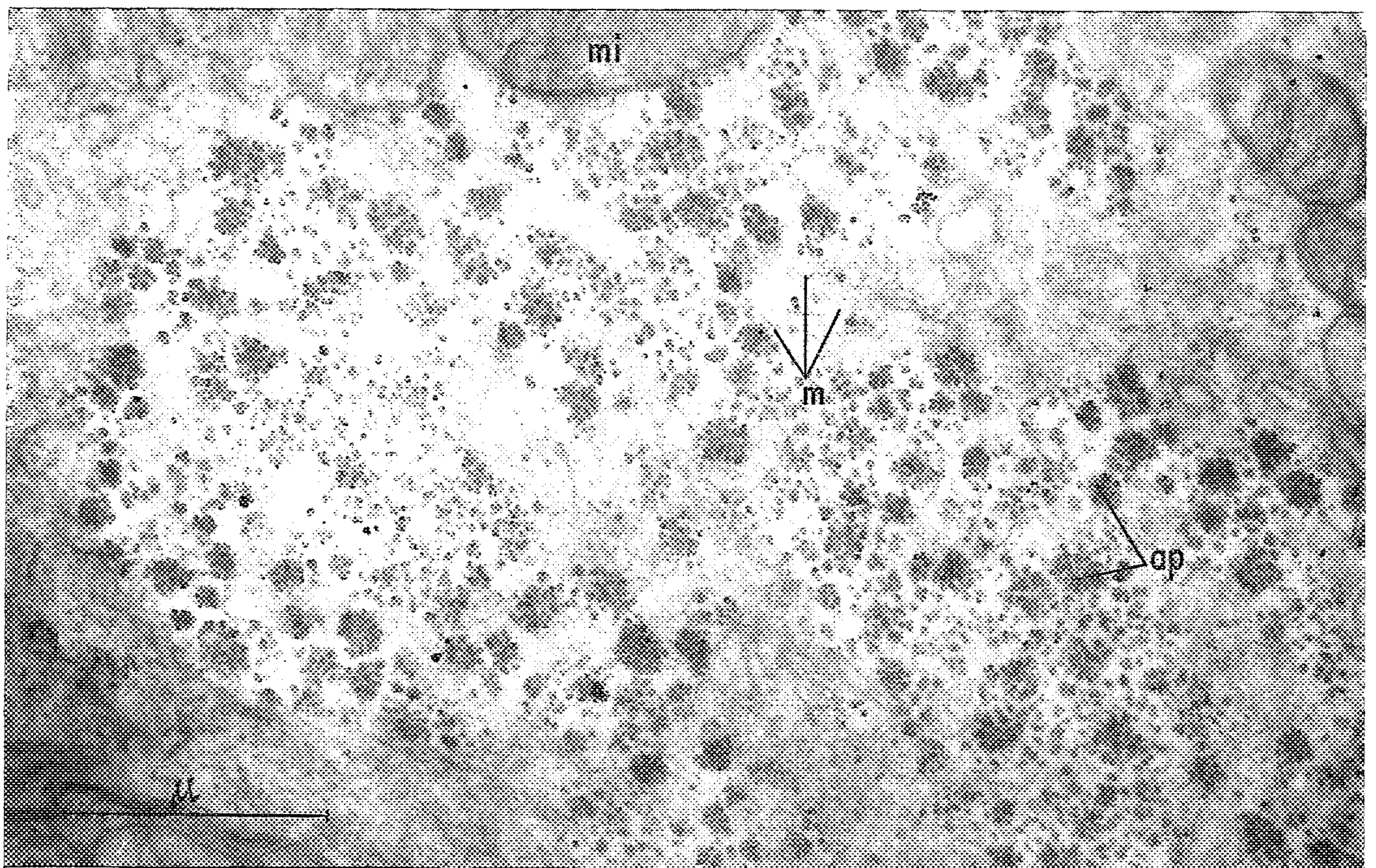
Fig. 2. — Portion de paraboloïde située au-dessous de l'ellipsoïde dont on voit quelques mitochondries. (G × 35 000.)

PLANCHE I.






1




2

PLANCHE III.

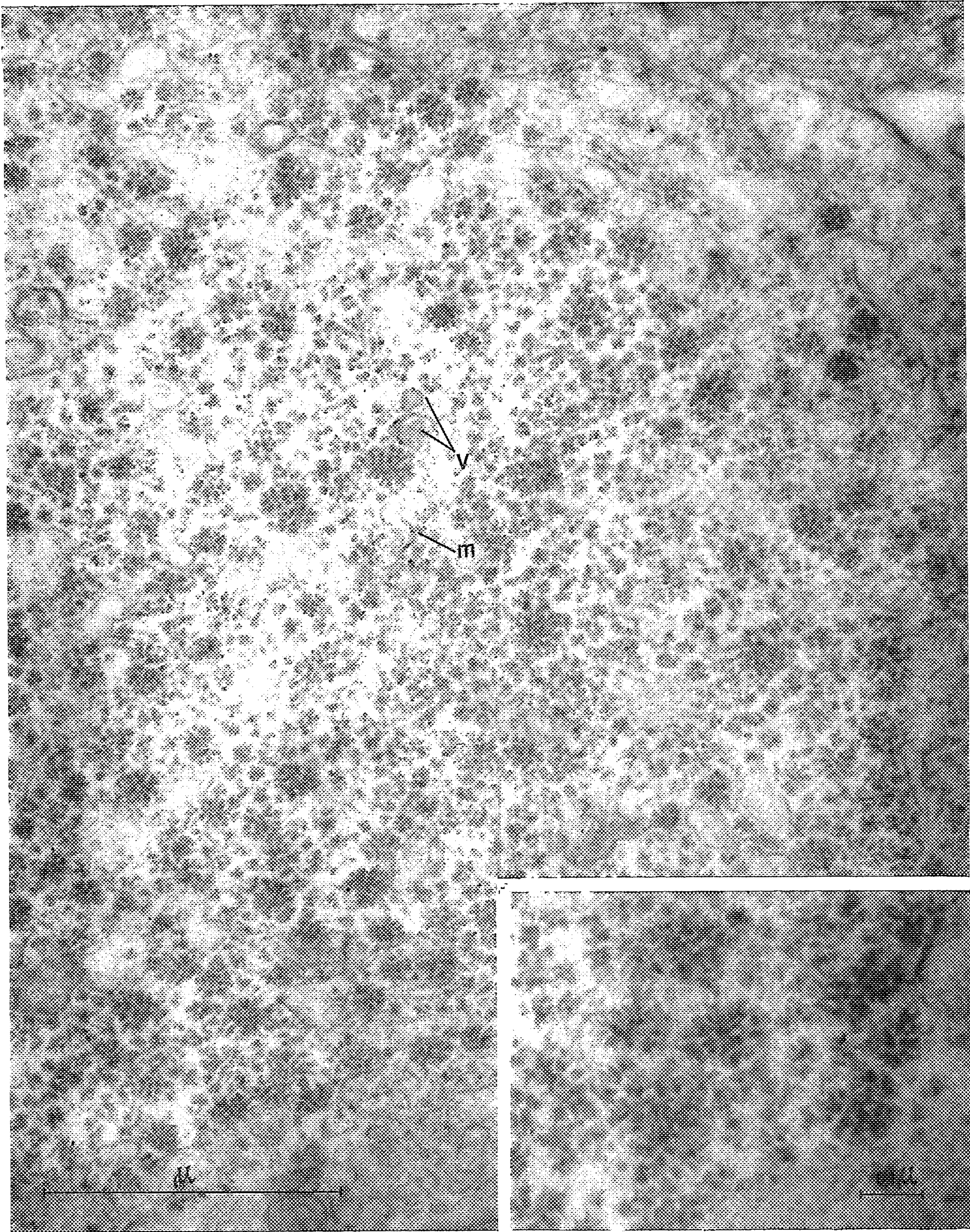
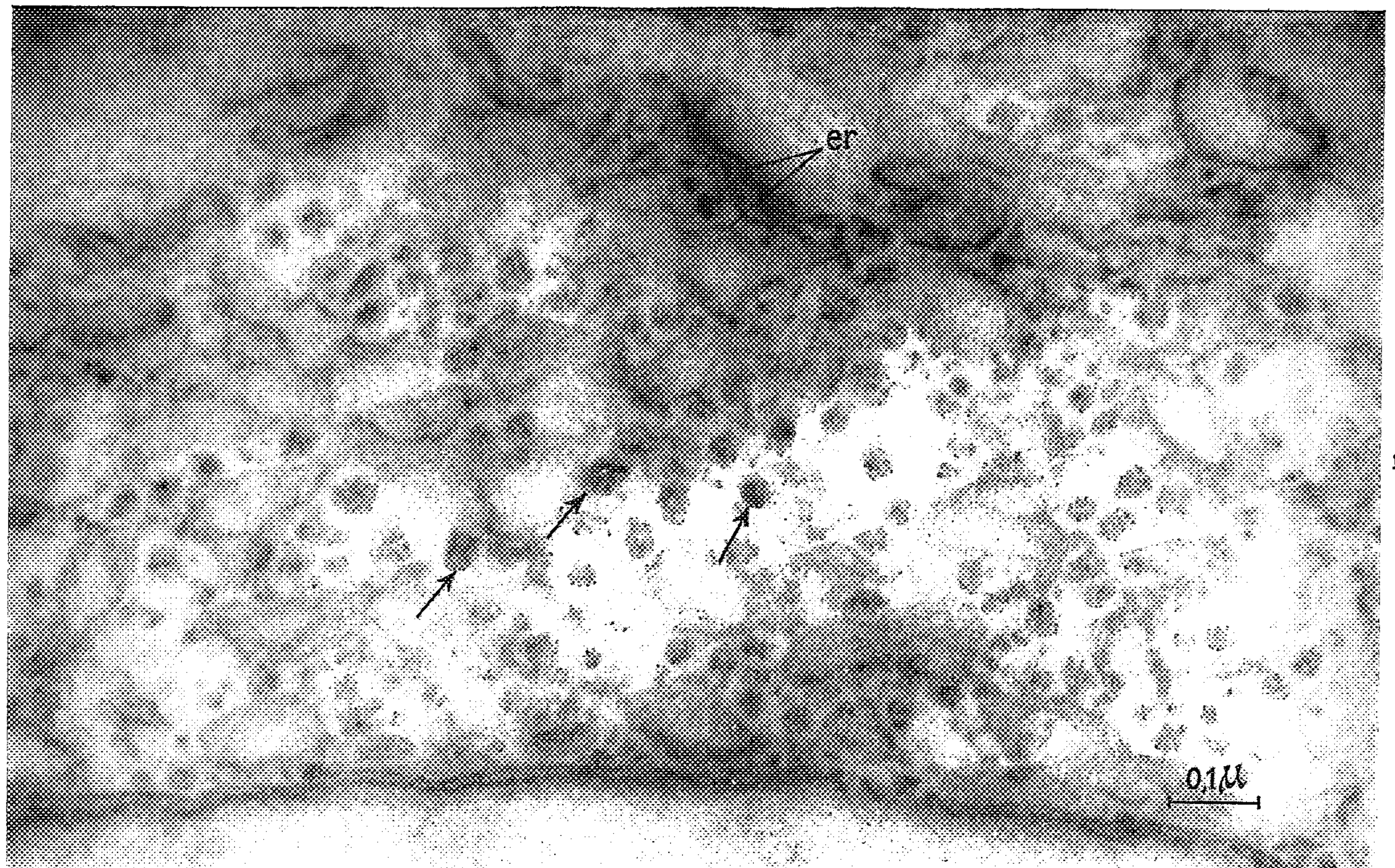
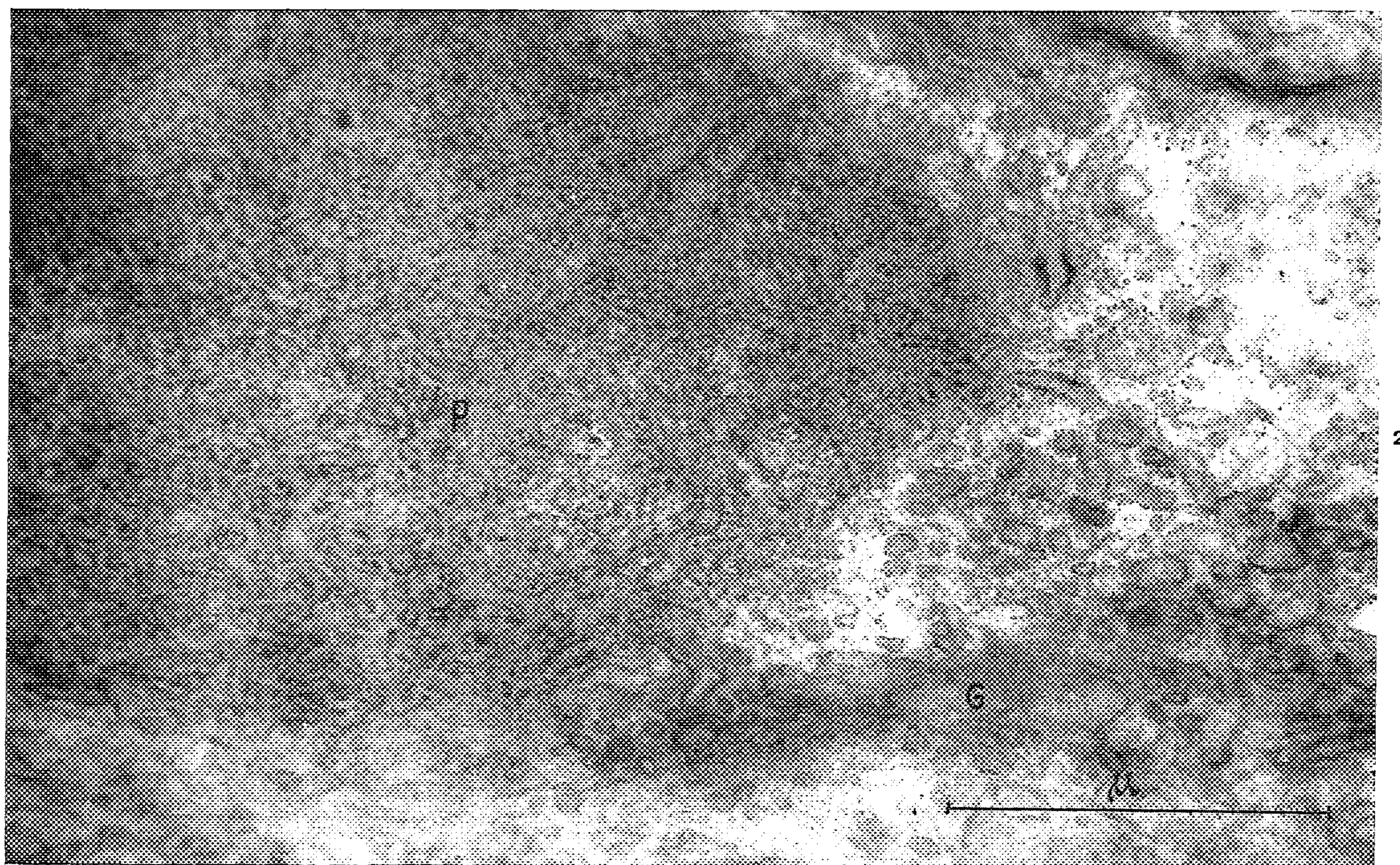


PLANCHE IV.




1




2

PLANCHE III.

Fig. 1. — Portion de paraboloïde. Remarquer : *a.* les membranes ergastoplasmiques contenant des particules, en périphérie; *b.* les résidus de membranes dans la région centrale; *c.* les vésicules *v* à contenu homogène; *d.* la structure complexe des particules, surtout visible à fort grandissement dans la figure 2 (*fig.* 1, G × 54 000; *fig.* 2, G × 108 000).

PLANCHE IV.

Fig. 1. — Portion de paraboloïde voisine du noyau. Fixation au permanganate de potassium. Les flèches indiquent des amas de particules dont la structure complexe est bien visible. (G × 100 000.)

Fig. 2. — Portion de paraboloïde d'un cône de Tortue d'eau adulte. Les particules sont semblables à celles observées chez le Pleurodèle, et les membranes sont surtout nettes en périphérie. Fixation osmique. (G × 50 000.)

Fixations osmiques sauf pour la *fig.* 1, *pl.* IV. Inclusions à l'araldite.

Clichés pris sous tension de 100 kV aux microscopes électroniques RCA EMU 3 C et 3 CF. Agrandissements photographiques effectués par M[lle] J. Gachet.

Dans des cellules *plus âgées*, la *région centrale* du paraboloïde est presque entièrement composée de particules entourées d'une substance fondamentale plus dense que le cytoplasme; *en périphérie*, au contraire, on observe des membranes ergastoplasmiques entre les feuillets desquelles se trouvent des particules (*fig.* 1, *pl.* II et *fig.* 1, *pl.* IV). L'accroissement du paraboloïde se fait donc par synthèse de nouveau matériel particulaire dans les régions périphériques, entre les feuillets des lames ergastoplasmiques.

Nous avons examiné, à titre de comparaison, le paraboloïde d'une Tortue d'eau adulte (*fig.* 2, *pl.* IV). Celui-ci est également constitué d'un matériel particulaire. Des membranes subsistent, surtout nettes en périphérie.

Chez le Pleurodèle, des particules semblables à celles que nous venons de décrire peuvent être observées *dans le cytoplasme*, en dehors de la région du paraboloïde, ou dans des cellules ne contenant pas cette formation (*pl.* I). Ces particules sont parfois associées à des lames ergastoplasmiques. Elles diffèrent des grains de Palade, avec lesquels on pourrait les confondre par leur structure hétérogène (centre plus dense que la périphérie) souvent bien visible [*voir* aussi ([10])].

DISCUSSION. — A. *Rapports des particules avec le glycogène.* — Les réactions histochimiques montrent que le paraboloïde est *riche en glycogène*, et que le cytoplasme de certaines cellules, particulièrement celui des cônes, contient du *glycogène à l'état diffus*.

Le glycogène du paraboloïde est caractérisé par sa *grande stabilité.* On peut le mettre en évidence, en microscopie optique, quel que soit le mode de fixation utilisé. Cette propriété donne à penser qu'il s'agit d'un glycogène lié à une protéine (*desmoglycogène*). On sait en effet que le glycogène peut exister dans les cellules, soit à l'état de desmoglycogène, associé à une protéine, et stable, soit sous forme de lyoglycogène, soluble et très labile. Les deux formes coexisteraient dans la cellule dans des proportions qui dépendent de l'état physiologique (*voir* Wajzer, 1939; Meyer, 1957) ([6]), ([7]).

Les particules que nous venons de décrire correspondent-elles au glycogène du paraboloïde ?

*a.* L'existence d'un *glycogène particulaire* est connue des biochimistes qui l'ont isolé par ultracentrifugation différentielle ([8]), ([9]). Les particules isolées par Claude, 1954, auraient 0,1 μ de diamètre, dimension compatible avec celle de certains amas que nous avons observés.

*b.* Le glycogène a été observé sous une *forme granulaire* dans différents tissus en microscopie optique [*voir* ([2])]. En microscopie électronique, des particules comparables à celles que nous venons de décrire ont été décrites par Luft, 1956, dans du foie de Cobaye fixé au permanganate, par Fawcett, 1958, dans des zones PAS positives du muscle fixé au tétroxyde d'osmium. Bondareff, 1957, a observé dans le foie de Cobaye fixé par cryo-dessiccation et coloré au PAS, des particules de glycogène ayant dans leur partie centrale un granule dense de 100 à 130 Å de diamètre. Ces particules ne se colorent plus au PAS après action de la salive.

Les particules que nous avons observées dans le paraboloïde semblent donc bien correspondre au glycogène, substance qui est décrite en microscopie électronique, soit sous forme de particules, soit sous forme d'un matériel amorphe de faible densité.

*c.* La *zone dense* des particules pourrait représenter, comme l'a suggéré Bondareff ([11]) la partie centrale de la molécule de glycogène (dont on sait que le centre est plus dense que la périphérie); on peut également penser, dans le cas d'un desmoglycogène, que la zone dense correspond à la partie protéique du complexe.

Rappelons que la molécule de glycogène, d'après les estimations de différents auteurs, a un diamètre compris entre 150 et 300 Å.

B. *Rapports du glycogène avec l'ergastoplasme.* — L'étude de la morphogenèse du paraboloïde montre que l'*ergastoplasme peut jouer un rôle dans la synthèse du glycogène* dans la cellule.

Des travaux biochimiques récents confirment cette observation. Robbins et coll., 1959 ([12]), ont montré que la synthèse du glycogène à partir de l'UDPG (uridine diphosphate glucose) est très active dans des particules ayant les caractéristiques de sédimentation des microsomes.


(1) L. RANVIER, *Traité d'Histologie*, Savy, Paris, 1875-1882.
(2) A. GOURÉVITCH, *J. Physiol.*, 46, 1954, p. 633-644.
(3) R. L. SIDMAN et G. B. WISLOCKI, *J. Histochem. Cytochem.*, 2, 1954, p. 413-433.
(4) F. S. SJOSTRAND et L. G. ELFVIN, *Proc. Stockholm Conf. Electr. Micr.*, 1956, p. 194-196.
(5) J. H. LUFT, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 799-802.
(6) J. WAJZER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 21, 1939, p. 1242.
(7) F. MEYER, *Thèse Doct. Fac. Sc.*, Paris, 1957, 113 pages.
(8) A. LAZAROW, *Anat. Rec.*, 84, 1942, p. 31-50.
(9) A. CLAUDE, *Proc. Roy. Soc. London*, 142, 1954, p. 177-186.
(10) D. W. FAWCETT, *J. Histochem. Cytochem.*, 6, 1958, p. 95-96.
(11) W. BONDAREFF, *Anat. Rec.*, 129, 1957, p. 97-113.
(12) P. W. ROBBINS, R. R. TRAUT et F. LIPMANN, *Proc. Nat. Ac. Sc. U. S. A.*, 45, 1959, p. 6-12.


(*Laboratoire de Synthèse atomique et d'Optique protonique du C. N. R. S., Ivry, Seine, et Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Observations morphologiques et histochimiques sur la zone de terminaison des fibres optiques dans les tubercules quadrijumeaux antérieurs du Rat.* Note (*) de M. **Gilbert Siou**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude expérimentale de l'activité cholinestérasique décelée au niveau des arborisations terminales des fibres optiques suggère que l'enzyme siège surtout dans les dendrites des neurones s'articulant avec ces terminaisons. Le développement de ces dendrites et l'apparition de la cholinestérase qu'ils contiennent sont directement liés à la présence des fibres optiques.

Dans une Communication antérieure ([1]), nous avons souligné l'existence, dans les tubercules quadrijumeaux antérieurs de la Souris, d'une forte activité cholinestérasique dans la zone d'épanouissement des arborisations terminales des fibres optiques. Cette concentration de la cholinestérase peut être rapprochée de celle qu'on a mise en évidence depuis longtemps au niveau des synapses myoneurales ainsi que des localisations cholinestérasiques signalées par Shen, Greenfield et Boell dans diverses régions synaptiques centrales ([2]). Nous avions constaté que cette activité enzymatique ne diminue pas sensiblement, du moins dans les conditions d'une appréciation histochimique, à la suite d'une extirpation de l'œil chez l'animal adulte, mais qu'elle est, par contre, considérablement réduite lorsque cette extirpation est pratiquée dans les premiers jours qui suivent la naissance.

Ces expériences ont montré que la plus grande partie au moins de la cholinestérase ne siège pas dans les terminaisons des fibres optiques elles-mêmes, mais que l'influence de ces fibres conditionne néanmoins l'apparition de l'activité enzymatique.

Les terminaisons des fibres optiques ne pouvant être le siège de l'intense activité cholinestérasique observée dans la couche où leurs arborisations s'épanouissent, il devenait nécessaire de trouver à ce niveau d'autres structures cellulaires susceptibles d'être le siège de cette activité. Il restait également à préciser les effets de la section des fibres optiques à la naissance sur le développement post-natal des tubercules quadrijumeaux antérieurs.

Pour diverses raisons de commodité technique, nous avons entrepris ces recherches sur le Rat; ses colliculi antérieurs ne reçoivent comme ceux de la Souris que des fibres croisées ([3]) et offrent des localisations d'activité cholinestérasique tout à fait équivalentes ([4]).

Nous avons tout d'abord repris sur cet animal, par la méthode de Koelle à l'acétylthiocholine, l'étude de la distribution de la cholinestérase et de ses variations expérimentales dans le tectum mésencéphalique antérieur. Chez les animaux ayant subi dans les premiers jours qui suivent leur nais-

sance l'énucléation d'un œil, le colliculus contralatéral, notablement moins développé, montre seul une différence d'activité cholinestérasique : dans sa partie antérieure, l'épaisseur de la bande colorée n'atteint que la moitié de sa largeur normale, tandis que dans sa partie postérieure, rien n'apparaît de la coloration normale (*fig.* 1 à 3). Ce même aspect se retrouve dans les deux colliculi à la suite d'énucléations bilatérales pratiquées dans des conditions identiques. L'activité cholinestérasique conditionnée par la présence des fibres optiques offre donc dans les régions antérieure et postérieure du tubercule une distribution inégale; alors que l'apparition de cholinestérase dans la région postérieure est entièrement subordonnée à la présence des fibres optiques, il semble que d'autres afférences interviennent, concurremment aux fibres optiques, dans le mécanisme de son apparition au niveau de la région antérieure.

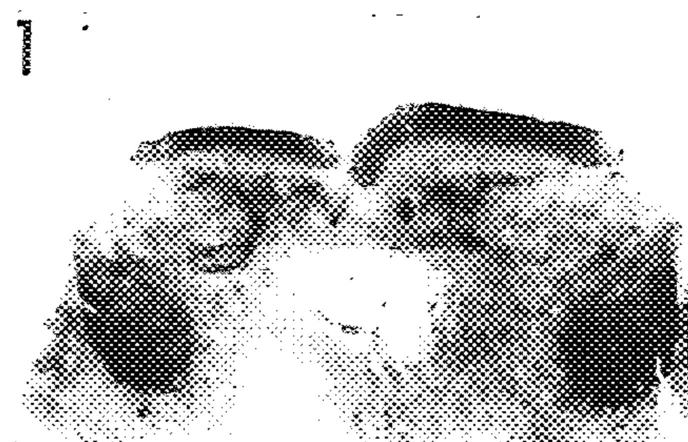
Pour effectuer l'étude histologique des colliculi et suivre leur évolution en l'absence des fibres optiques, nous avons eu recours à la méthode de Golgi-Rio Hortega. Après extirpation d'un œil au lendemain de leur naissance, les rats ont été sacrifiés à des dates variables, une fois réalisée l'ouverture de la fente palpébrale de l'œil restant, c'est-à-dire à partir de deux semaines après la naissance. Sur des coupes transversales du tectum, il est aisé de comparer la structure des deux colliculi, l'un pratiquement normal, servant de témoin pour l'autre que l'énucléation d'un globe oculaire a privé de ses fibres optiques. Du côté sain, il existe au niveau de la deuxième couche de Cajal, des cellules dont les dendrites, orientés perpendiculairement à la surface du tectum, forment deux bouquets opposés, dont l'un, dirigé vers la surface, présente un très grand développement (*fig.* 4 à 8), rappelant dans une certaine mesure les neurones à grands dendrites que Cajal a figuré dans les deuxième et troisième zones du colliculus de très jeunes lapins ([5]).

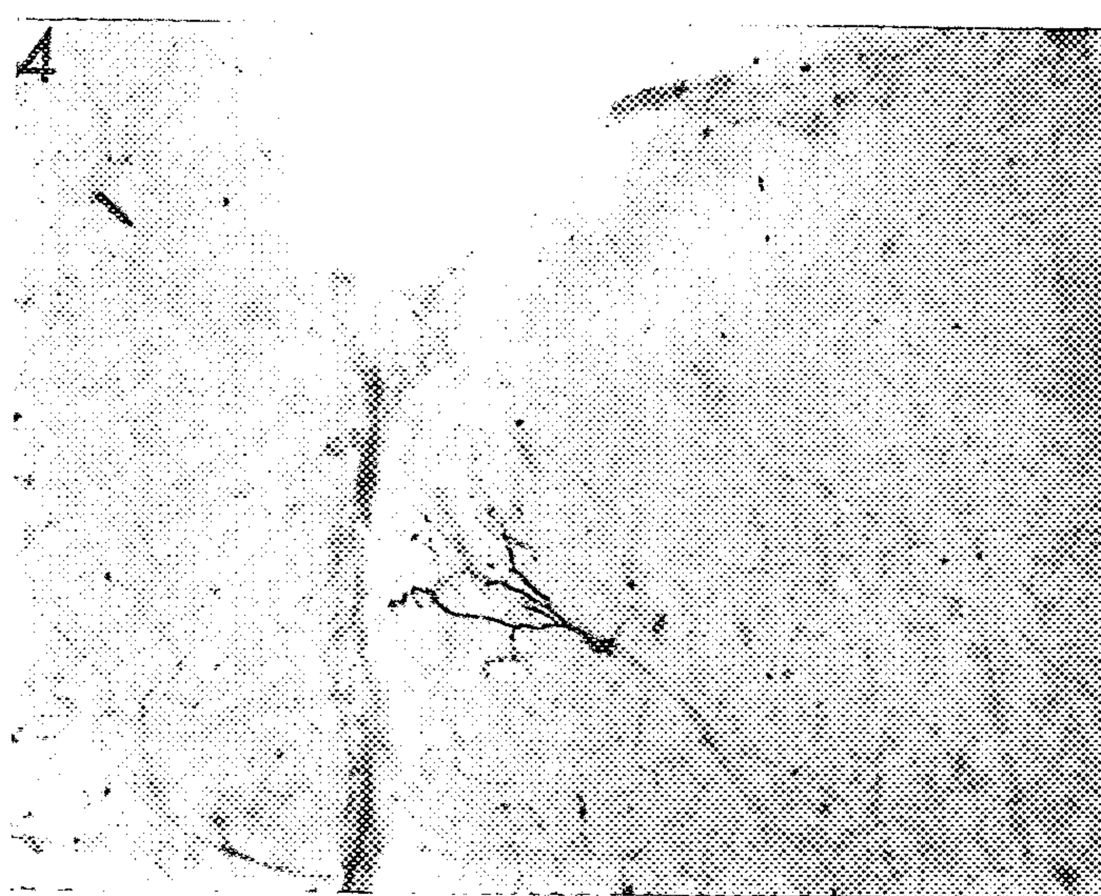
Des expériences réalisées à diverses époques du développement postnatal du Rat, qui seront exposées dans une autre publication, permettent de considérer comme très probable que la taille et l'orientation des dendrites décrits précédemment dans les colliculi normaux résultent d'une attraction exercée normalement sur eux par les fibres optiques, ce qui s'accorde d'ailleurs parfaitement avec les vues générales exposées par divers auteurs, et en particulier par Kappers, sur le mécanisme de développement des

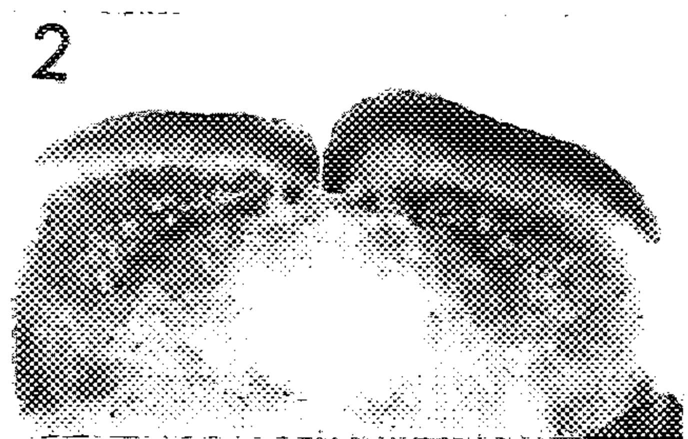
EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 à 3. — Colliculi antérieurs de rat, traités par la méthode à l'acétylthiocholine de Koelle, pH 6. Animal privé expérimentalement d'un œil 5 jours après la naissance et sacrifié au 69e jour. Coupe transversale de la région antérieure (*fig.* 1), de la région médiane (*fig.* 2) et de la région postérieure (*fig.* 3) (G × 10).

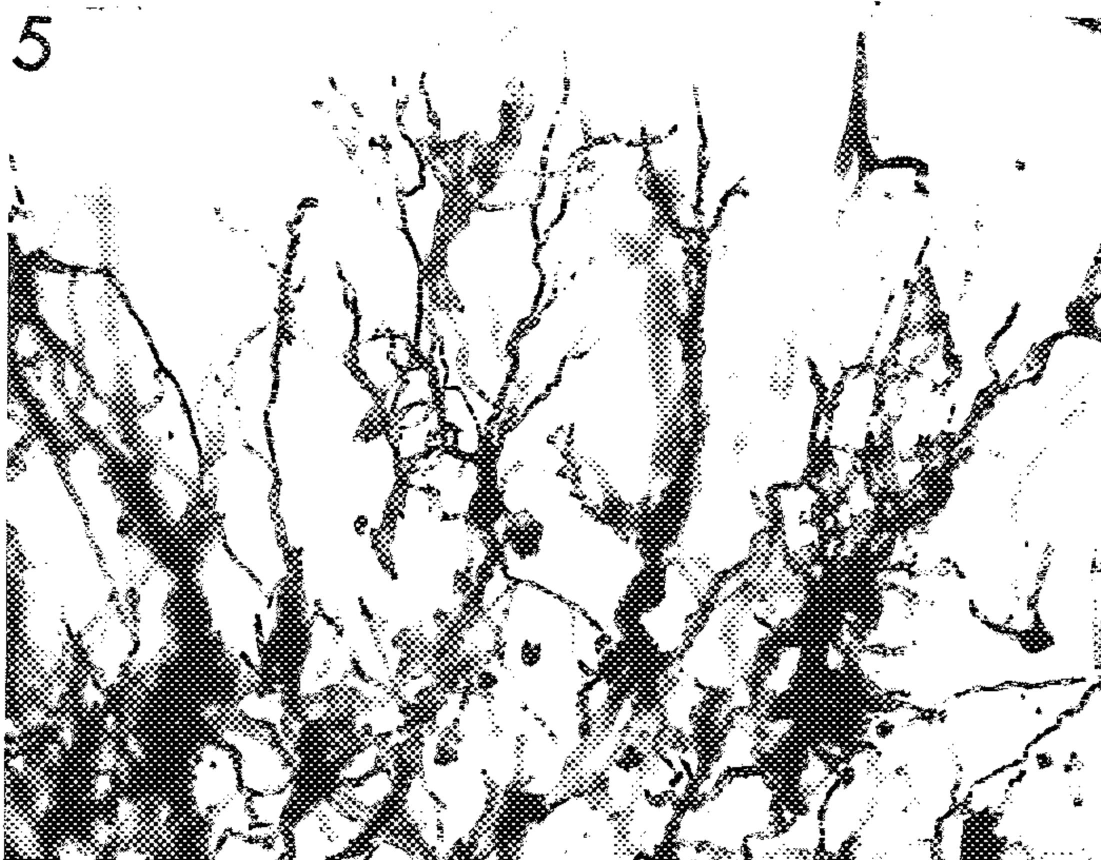
Fig. 4 à 8. — Coupes transversales de colliculi antérieurs de rat. Méthode de Golgi-Rio Hortega. Fig. 4 : neurone situé en bordure du sillon intercolliculaire (G × 100). Fig. 5 (G × 200). Fig. 6 (G × 300). Fig. 7 (G × 570). Fig. 8 (G × 600), portion agrandie de la figure 5.

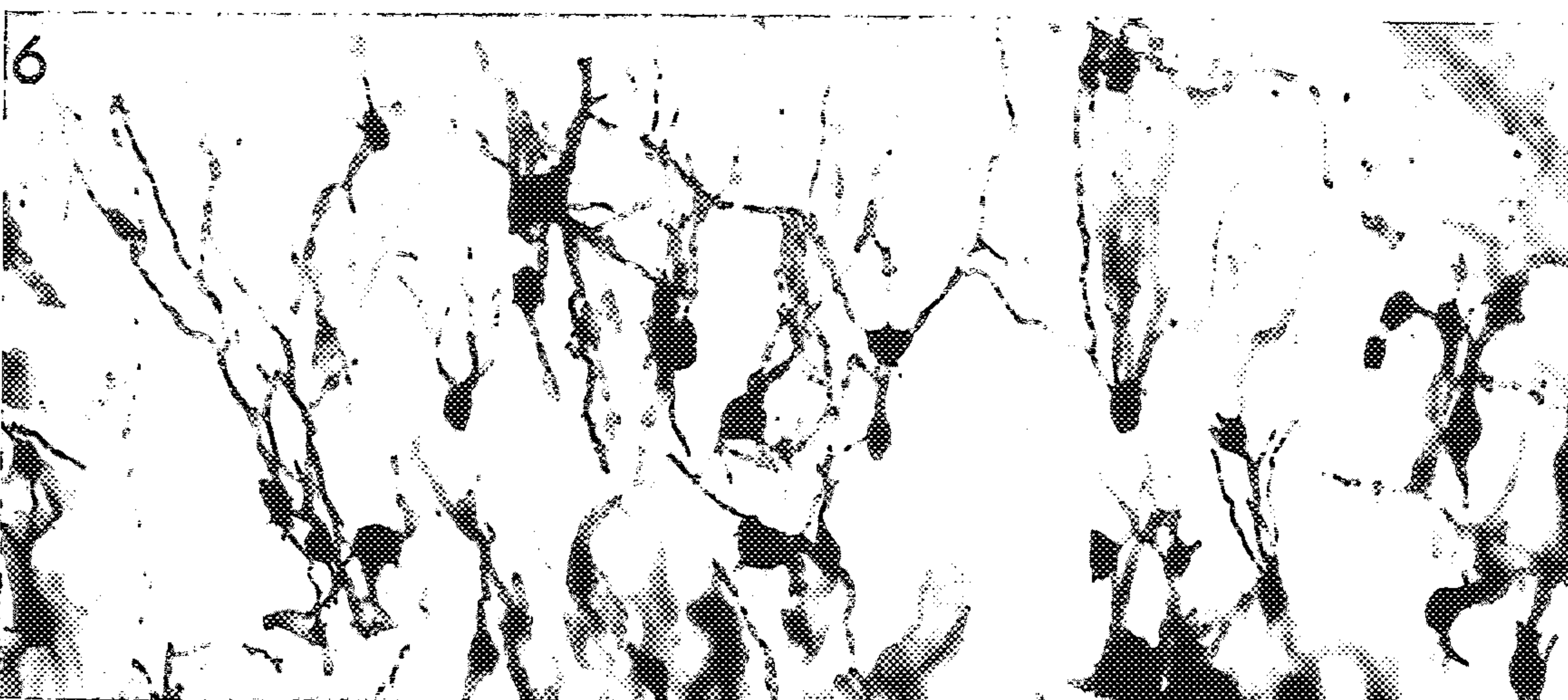

1


4


2


3


5


6




8

dendrites. Il semble hautement probable que ces dendrites dont le développement apparaît étroitement soumis à l'influence des fibres optiques, et qui s'épanouissent dans la région où siègent les terminaisons de ces fibres, s'articulent avec ces dernières, mais nous ne pouvons pour l'instant décider s'ils appartiennent à des neurones des voies optiques réflexes descendantes (tecto-pontine, tecto-bulbaire, tecto-spinale, tecto-nigrale), ou à la voie tecto-occipitale.

Si nous rapprochons les aspects obtenus avec la méthode de Golgi-Rio Hortega et avec la méthode de Koelle, nous constatons une correspondance satisfaisante entre la zone du colliculus dont l'activité cholinestérasique dépend de la présence des fibres optiques et celle des dendrites décrits précédemment. Nous sommes, en conséquence, amené à penser que les neurones à dendrites très développés et nettement polarisés que présentent les colliculi normaux sont le siège principal de l'activité cholinestérasique décelée dans la région des fibres optiques. Une étude cytochimique à l'aide du microscope électronique est seule susceptible de nous renseigner sur la localisation précise de l'enzyme. L'ensemble des faits rapportés plus haut s'accorde néanmoins avec l'hypothèse d'une localisation post-synaptique de la cholinestérase. La quantité relativement infime de cholinestérase décelée histochimiquement au niveau des corps cellulaires des neurones des colliculi et dans la partie proximale de leurs dendrites permet de penser que l'enzyme siège, non pas dans toute l'étendue des dendrites, mais seulement au niveau de leur articulation avec les terminaisons des fibres optiques. La persistance très prolongée de l'activité cholinestérasique observée dans le colliculus après section des fibres optiques serait, dans cette perspective, comparable à celle que l'on constate au niveau de la plaque motrice après section du nerf moteur [Couteaux et Nachmansohn (6)].

(*) Séance du 11 janvier 1960.
(1) G. Siou, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 315.
(2) *J. Comp. Neur.*, 102, 1955, p. 717; 106, 1956, p. 433.
(3) K. S. Lashley, *J. Comp. Neur.*, 59, 1934, p. 341.
(4) G. B. Koelle, *J. Comp. Neur.*, 100, 1954, p. 211.
(5) *Histologie du Système nerveux*, 1911, édit. Le François, Paris.
(6) *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 43, 1940, p. 177; *Bull. biol.*, 76, 1942, p. 14.

(*Laboratoire de Biologie animale, P. C. B.,*
*Faculté des Sciences, Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Les modifications hypophysaires chez la femelle du Blaireau* (Meles meles *L.*) *au cours du cycle annuel.* Note (*) de MM. **Marc Herlant** et **René Canivenc**, présentée par M. Robert Courrier.

Les deux catégories d'éléments gonadotropes, β et γ ont été mises en évidence chez la femelle du Blaireau, Mammifère à implantation différée. Le comportement de ces cellules a été étudié au cours du cycle annuel. Seuls, les éléments γ subissent une involution profonde durant la phase de léthargie des corps jaunes.

L'étude des modifications hypophysaires chez la femelle du Blaireau européen (*Meles meles L*) au cours du cycle annuel présente un intérêt évident.

En effet, cet animal appartient au groupe des Mammifères à implantation différée, la fécondation chez le Blaireau a lieu en février, immédiatement après la mise-bas mais l'implantation ne s'effectue qu'en décembre. Comme l'un de nous l'a mis en évidence ([1]), pendant cette longue phase de diapause, les blastocytes demeurent libres dans les cornes utérines, tandis qu'au niveau des ovaires, les corps jaunes sont réduits, apparemment inactifs et ne sortent de cet état de léthargie que peu de temps avant l'implantation, à ce moment, leur taille s'accroît considérablement et leur développement se maintient jusqu'à la mise-bas.

On sait d'autre part que la nature des facteurs hormonaux qui contrôle l'activité sécrétoire du corps jaune demeure discutée. Les uns mettent en cause la prolactine, les autres, LH. Or, à l'heure actuelle, l'identification des éléments responsables de la sécrétion de chacune de ces hormones n'offre plus de difficulté. Il nous a paru, dès lors, intéressant de rechercher si des variations de structure de ces cellules pouvaient expliquer cette phase de repos prolongée du corps jaune et le réveil de son activité.

Dans ce but, nous avons pratiqué l'étude histologique d'hypophyses de femelles de blaireaux sacrifiées à différentes périodes de l'année. Elles ont été fixées au mélange de Bouin-Hollande sublimé et colorées soit au bleu alcian à pH 0,2 suivi d'un traitement au PAS ([2]) soit par une méthode polychrome mise au point par l'un de nous et qui doit être publiée sous peu. La première de ces techniques permet de distinguer aisément les deux catégories d'éléments gonadotropes β et γ l'une de l'autre et de les différencier en outre des cellules thyrotropes, δ. La seconde présente l'avantage de mettre en évidence avec des teintes distinctes, non seulement les cellules β et γ, mais également les cellules ε, responsables de la sécrétion de la prolactine.

Rappelons que chez la femelle du Murin ([3]) chez la Chatte ([4]) et chez la Taupe ([5]) l'hypertrophie des cellules γ coïncide avec la présence de corps jaunes fonctionnels au niveau de l'ovaire. C'est pourquoi, nous avons particulièrement fixé notre attention sur le comportement de ces éléments chez la femelle du Blaireau.

Chez cette espèce, les cellules γ présentent les mêmes affinités tinctoriales que chez la Chatte, elles apparaissent en rouge brique au PAS orange, mais elles ne réagissent qu'au PAS lorsque celui-ci est précédé d'une coloration au bleu alcian. Toutefois chez la femelle du Blaireau, même à la phase d'implantation, elles sont rarement aussi abondantes que chez les espèces que nous venons de citer. Elles se rencontrent habituellement dans les régions latérales de la glande mais s'y manifestent sous l'aspect d'îlots éparpillés. Au cours du cycle annuel, elles ne rétrocèdent jamais jusqu'au stade d'éléments indifférenciés comme chez le Murin et demeurent toujours aisément identifiables néanmoins, elles subissent des modifications profondes.

Au moment du *post-partum*, les cellules γ sont très développées mais elles apparaissent souvent plus condensées qu'avant la mise-bas. Durant la phase de vie libre de l'œuf, elles manifestent une involution évidente. C'est ainsi que chez des femelles sacrifiées en mai et en juillet, ces éléments sont de petite taille, pauvres en cytoplasme et par suite de leur condensation, ils apparaissent très chromophiles. Cet état d'involution partielle des cellules γ se maintient apparemment inchangé jusqu'en septembre. Mais au cours de la période qui précède l'implantation, c'est-à-dire d'octobre à la mi-décembre, nous assistons à un réveil très net de l'activité des cellules γ, elles s'hypertrophient, leur nucléole augmente de volume et simultanément, leur chromophilie s'affaiblit tandis que leurs granulations apparaissent plus dispersées, à ce stade, il est fréquent d'observer une polarité de ces éléments vers les sinusoïdes. Leur hypertrophie se poursuit progressivement jusqu'au moment du terme et, à la fin de la gestation l'hypophyse de certaines femelles offre une image très comparable à celle qu'on observe chez la Chatte gravide.

Nous n'avons relevé aucune modification comparable au niveau des cellules β. Ces éléments sont abondants chez le Blaireau et ils présentent une localisation topographique très nette. Comme chez de nombreux Mammifères, ils prédominent dans la région médiane de la glande mais ni leur fréquence ni leur aspect ne paraissent manifester de variations spectaculaires au cours du cycle annuel.

Par contre, les cellules ε atteignent après la mise-bas chez les femelles qui allaitent un développement spectaculaire. Elles envahissent à ce moment la glande, d'une manière massive, leur activité sécrétoire est intense et elles ne manifestent de signes d'épuisement qu'au moment du sevrage. Leur involution est alors rapide et elles ne se retrouvent bientôt que sous l'aspect de petits îlots d'éléments indifférenciés. Grâce à la technique à laquelle nous avons fait allusion, il est impossible de confondre ces cellules avec d'autres éléments. Leurs granulations se colorent en rouge, tandis que celles des éléments ε apparaissent en jaune, et celles des cellules γ, en violet.

Nous pouvons donc conclure que chez le Blaireau, il existe comme chez

la femelle du Murin, comme chez la Chatte et comme chez la Taupe, un parallélisme frappant entre l'état de développement des cellules $\gamma$ et les phases d'activité du corps jaune. Mais l'intérêt de cette espèce réside dans le fait qu'il s'agit d'un Mammifère à implantation différée, ce phénomène accuse encore l'évolution parallèle des cellules $\gamma$ et des corps jaunes, en effet, leur phase de léthargie coïncide avec un état d'involution évident des cellules $\gamma$. Il ressort en outre de cette étude que la prolactine ne joue aucun rôle dans le réveil des corps jaunes. Il reste à déterminer la nature des facteurs qui provoquent la reprise d'activité des cellules $\gamma$.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) R. Canivenc, *Ann. Endocrinol.*, 18, 1957, p. 716.
(2) M. Herlant, *Ann. Histoch.*, 3, 1958, p. 67.
(3) M. Herlant, *Arch. Biol.*, 67, 1956, p. 89.
(4) M. Herlant et J. Racadot, *Arch. Biol.*, 68, 1957, p. 217.
(5) M. Herlant, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1033.

*(Laboratoires d'Histologie des Facultés de Médecine de Bruxelles et de Bordeaux.)*

BIOLOGIE. — *Sur les facteurs qui déterminent la transformation d'une culture d'organes en culture de tissus.* Note (*) de M. **Étienne Wolff** et Mme **Léa Marin**, présentée par M. Robert Courrier.

Placés dans les mêmes conditions de nutrition, des explants d'organes embryonnaires donnent naissance, soit à des cultures histiotypiques, soit à des cultures organotypiques, selon la nature du substratum avec lequel ils sont en contact.

La culture de tissus vivants *in vitro* peut prendre, selon le but qu'on se propose, des aspects très différents : on peut, dans un premier cas, essayer d'obtenir, à partir de l'explant cultivé, une prolifération cellulaire aussi intense et durable que possible, et la formation de colonies étendues (cultures histiotypiques). Dans d'autres cas, lorsqu'on veut, par exemple, étudier la différenciation d'un organe embryonnaire hors de l'organisme, on cherche à conserver autant que possible à l'explant son individualité, sa morphologie (cultures organotypiques).

Pour obtenir une culture du premier type, on sait depuis longtemps (1) qu'il faut non seulement réaliser des conditions de nutrition favorables à la prolifération cellulaire, mais encore fournir aux cellules cultivées un support leur permettant de migrer hors de l'explant.

Inversement, dans une culture organotypique, on cherche à éviter non seulement une prolifération excessive, mais également cette migration.

On peut donc penser que la nature physique du substrat avec lequel les explants sont en contact a une certaine importance sur l'évolution des cultures dans l'un ou l'autre sens.

Cependant, les méthodes communément employées pour chaque type de culture diffèrent non seulement par la nature des supports utilisés, mais également par les propriétés nutritives des milieux. Par exemple, le milieu Wolff et Haffen (2), particulièrement favorable à la culture des organes embryonnaires, se distingue de la plupart des milieux utilisés en culture histiotypique, à la fois par sa pauvreté relative en substances nutritives, et par son état physique. (Rappelons, en effet, qu'il se présente sous la forme d'un gel, ayant pour composition : solution de gélose à 1 % dans le liquide de Gey, 6 parties; liquide de Tyrode, 3 parties; extrait d'embryons de 7 jours dilué à 50 % dans le liquide de Tyrode, 3 parties). Il est certain que la valeur nutritive du milieu joue un rôle important, mais on peut se demander si la nature physique du substrat n'a pas un rôle prépondérant. La question peut être résolue si, en maintenant des conditions de nutrition identiques, on fait varier seulement la nature physique du substrat.

Dans cette intention, nous avons effectué une série d'expériences, en prenant comme matériel de culture le foie embryonnaire de Poulet.

Les fragments de foie étaient prélevés sur des embryons âgés de 6 à 8 jours d'incubation, et placés sur le milieu de Wolff et Haffen. Plutôt que de faire varier la consistance de celui-ci, ou d'intercaler entre le milieu et les explants différents supports, ce qui risquait d'entraîner des modifications dans le mode de nutrition, nous nous sommes contentés de placer sur le milieu, et au contact des explants, des plaquettes ou des lamelles variées.

Dans une première série d'expériences, nous avons ainsi comparé l'évolution des explants de foie au contact : *a.* de plaquettes de gélose non nutritive; *b.* de lamelles de verre.

Dans les deux cas, les conditions de nutrition étaient donc bien les mêmes.

*Résultats.* — Rappelons tout d'abord brièvement le comportement des explants de foie placés sur le milieu de Wolff et Haffen; comme tous les organes embryonnaires se trouvant dans les mêmes conditions, les fragments se cicatrisent rapidement et forment une enveloppe protectrice. Cette « épithélisation » s'accompagne d'une régularisation des contours, qui, dans le cas du foie, est particulièrement intense (3) : quelle que soit l'irrégularité des contours, les explants tendent toujours à acquérir une forme lenticulaire.

Les explants du type *a* de notre expérience se sont comportés de la même manière : après quelques jours de culture, ils étaient arrondis, cicatrisés, et l'on ne décelait aucune trace de migration.

Par contre, dès le lendemain de la mise en incubation des explants, ceux du type *b*, accolés aux lamelles de verre, commençaient déjà à s'étaler. Après quelques jours de culture, on pouvait distinguer sur la lamelle — surtout sur la face inférieure — des cellules migratrices très nombreuses, formant une nappe continue ou non, et capables de s'éloigner considérablement de l'explant original. En même temps, l'explant tout entier s'écoulait en quelque sorte vers la lamelle pour former sur celle-ci un amas mince, aux contours diffus. Nous avions donc obtenu une véritable culture histiotypique, dans les conditions de nutrition de la culture d'organes.

Par la suite, nous avons remplacé les lamelles de verre par du verre paraffiné, du mica, des feuilles d'aluminium, etc. Dans tous les cas, bien qu'à des degrés variant suivant le support, nous avons observé « l'écoulement » des explants de foie sur les lamelles et la formation de nappes de cellules migratrices.

Enfin, cultivant au contact de lamelles de verre, et dans les mêmes conditions que ci-dessus, d'autres tissus ou organes embryonnaires, nous avons également observé la formation de nappes cellulaires, qui, dans le cas des gonades, étaient particulièrement étendues.

Nous pouvons donc dire que, placés dans les mêmes conditions de nutrition, les explants cultivés évoluent, soit dans le sens histiotypique, soit dans le sens organotype, selon la nature des surfaces avec lesquelles

ils sont en contact. De plus, dans le cas d'une évolution histiotypique des cultures, le degré d'étalement lui-même, varie suivant le support. Des expériences, actuellement en cours, permettront peut-être de préciser le ou les facteurs — composition chimique, état physique, charge des surfaces, etc. — qui interviennent dans la mouillabilité de différents supports par les organes embryonnaires.

(*) Séance du 11 janvier 1960.

(1) R. G. HARRISON, *J. Exp. Zool.*, 17, n° 4, 1914, p. 521-544.

(2) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *Texas Reports on Biol. and Med.*, 10, n° 2, 1952, p. 463-472.

(3) ÉT. WOLFF et L. MARIN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2745.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

BIOLOGIE. — *Action antigerminative des produits de la ruche d'Abeilles* (Apis mellifica *L.*) *sur les graines et les tubercules.* Note (*) de MM. **Michel Gonnet** et **Pierre Lavie**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des recherches effectuées précédemment ([1]), ([2]), ([3]) ont montré que la ruche renferme un certain nombre de substances antibiotiques, soit dans les produits élaborés ou récoltés par l'Abeille, soit dans le corps de l'insecte lui-même. D'autre part, des travaux effectués par Maurizio ([4]) ont montré que la nourriture larvaire, les glandes pharyngiennes des ouvrières, les extraits alcooliques d'Abeilles (que nous lui avions fourni) et dans une moindre mesure le miel, sont inhibiteurs de la germination du pollen. D'après cet auteur on pourrait attribuer l'efficacité bactéricide et l'efficacité inhibitrice de la germination du pollen à la même substance qui aurait son origine dans le corps des Abeilles. Lemay ([5]) s'est servi pour mesurer la valeur antibiotique des substances extraites chez certains insectes d'un test antigerminatif sur les graines. D'ailleurs nous savons, d'après de nombreux travaux de physiologie végétale [Chouard ([6])] que les substances inhibitrices de la germination des graines et des tubercules sont en général des corps voisins, du point de vue chimique, de certains antibiotiques. On y trouve des acides organiques, des aldéhydes, des alcaloïdes, des poisons respiratoires, des antiauxines, des toxiques et des lactones non saturées (coumarine). Pavan ([7]) ([8]), de son côté a montré que l'iridomyrmécine (antibiotique extrait de *Iridomyrmex humilis*) est un corps à fonction lactone non saturée, que les aldéhydes sont présents dans *Populus nigra* et dans l'antibiotique extrait de *Melasoma populi.* Enfin il est établi également que les graines stockées par certaines Fourmis à l'intérieur du nid ne germent pas tant qu'elles ne sont pas enlevées de ce milieu et qu'il ne se développe que très peu de végétation sur le dôme des fourmilières.

Cet ensemble de faits nous a amené à essayer de voir si les produits de la ruche et l'Abeille ne possédaient pas également une action inhibitrice sur la germination des grains et des tubercules. Les expériences sont de deux types, elles ont été effectuées sur tubercules de pommes de terre et sur des grains de riz.

Dans une première expérience, nous avons placé des tubercules de pommes de terre en état de germer (et après enlèvement de tous les germes) pendant trois semaines dans une ruche peuplée, les Abeilles ayant librement accès aux tubercules. Un lot de pommes de terre témoin avait été placé dans une étuve ayant les mêmes conditions de milieu que la ruche (température, humidité, obscurité), *sauf la présence des abeilles.* Au bout de 10 jours les témoins commencent à germer, alors que les pommes de terre dans la ruche ne présentent *aucun germe.* Les Abeilles ont nettoyé

ces pommes de terre et les ont enduites d'une légère couche de propolis. Après 21 jours dans la ruche pas un seul germe ne s'est développé sur les tubercules en expérience, tandis que dans l'étuve 9 tubercules en expérience, sur 10, ont très bien germé. L'expérience a continué de la manière suivante : les tubercules sortis de la ruche ont été séparés en deux lots et plantés dans des pots pour voir si la substance antigerminative conservait ou non son pouvoir une fois le matériel soustrait à l'action de l'Abeille. Le premier lot est planté tel quel sans aucun lavage. Le deuxième lot avant d'être mis en terre, *subit un lavage à l'alcool* à 50° et un rinçage à l'eau dans le but d'éliminer, soit la propolis, soit l'antibiotique de l'abeille à la surface des tubercules. Un troisième lot comprenait des pommes de terre identiques (dégermées), mais n'ayant pas séjourné dans la ruche. Après 20 jours, les trois lots sont déterrés et examinés. Dans le lot n° 2 (tubercules lavés à l'alcool) et le lot n° 3 (témoin) *les pommes de terre sont toutes germées*, tandis que le lot n° 1 *n'a germé en aucune façon* et ses tubercules commencent à pourrir. Nous pouvons conclure que dans la ruche *les Abeilles ajoutent une substance alcoolo-soluble qui inhibe la germination des pommes de terre, mais qui n'est pas germicide.* A partir de ces résultats nous avons essayé vainement plusieurs fois de reproduire artificiellement l'inhibition à l'étuve, hors de la présence des abeilles. Nous avons enduit d'extrait d'abeilles et d'extrait de propolis des pommes de terre qui ont été placées ensuite dans les conditions du milieu de la ruche. Tous ces essais ont échoué : *les pommes de terre traitées ne subissent aucune inhibition et se développent comme les témoins.* Jusqu'à présent nous n'avons pas trouvé d'explication à ces échecs qui, par ailleurs, ne cadrent pas comme nous allons le montrer avec les expériences qui ont suivi où nous avons éprouvé les différents extraits des produits de la ruche sur la germination des graines. De nouveaux essais sont en cours sur les tubercules et nous espérons savoir quelle est l'influence réelle de l'abeille sur leur germination.

Il est difficile de placer dans une ruche de petites graines, car les abeilles qui nettoient sans cesse leur demeure les évacueraient facilement. Nous avons donc opéré d'une autre manière pour les graines. Nous avons essayé la valeur des extraits suivants qui s'étaient révélés antibiotiques lors d'expériences précédentes :

— *un extrait alcoolique d'abeille;*
— *un extrait aqueux de propolis;*
— *un extrait acétonique de cire;*
— *un extrait acétonique de miel;*
— *un extrait éthéré de gelée royale;*
— *un extrait alcoolique de pollen en pelotes.*

Tous ces extraits (en phase aqueuse) ont été éprouvés sur la germination de grains de riz placés en boîtes de Pétri, à l'étuve, dans les conditions optimales de germination. Deux méthodes ont été employées,

soit le trempage des graines dans les extraits pendant 24 ou 48 h avant l'épreuve, soit l'arrosage des graines avec les extraits eux-mêmes pendant l'opération. On remarque que *le miel et la propolis sont les plus inhibiteurs pour la germination des grains de riz,* aucun grain n'ayant germé 15 jours après la mise en expérience. *Les extraits d'Abeilles et de pollens retardent la germination jusqu'au* 9^e^ *jour* et les plantules restent deux fois plus petites que chez les témoins. Les extraits de cire donnent un résultat un peu différent, *la germination* (60 % des grains seulement) *a lieu au bout de 3 jours mais la plantule reste minuscule et ne se développe pas.* Avec *les extraits de gelée royale, la germination a lieu au bout de 3 jours également* et *la plantule qui se développe ensuite reste cependant d'une taille moitié moindre que celle des témoins.*

*En conclusion,* cet ensemble de résultats montre que les extraits des produits de la ruche et de l'abeille se révèlent, non seulement antibiotiques et antigerminatifs pour les grains de pollens, mais encore *dans une certaine mesure antigerminatifs vis-à-vis des graines et des tubercules de végétaux supérieurs. C'est la propolis et le miel qui se sont révélés les plus puissants inhibiteurs.*

Nous avons démontré d'une manière scientifique, pour la première fois semble-t-il, l'action antigerminative des substances telles que le miel ou la propolis. Ces deux produits étant depuis la plus haute antiquité employés dans la conservation des fruits et des graines. Le miel a notamment servi fréquemment pour la conservation et le transport des semences sur les bateaux à l'époque des grandes découvertes.

(*) Séance du 11 janvier 1960.

(1) P. LAVIE, *Comptes rendus,* 244, 1957, p. 2653.
(2) R. CHAUVIN et P. LAVIE, *Ann. Inst. Pasteur,* 90, 1956, p. 523.
(3) P. LAVIE, *Comptes rendus,* 248, 1959, p. 445.
(4) A. MAURIZIO, *XVII^e^ Congrès Intern. d'Apiculture,* Bologne-Rome, 15-23 septembre 1958, p. 1-3.
(5) P. LEMAY, *Revue Path. comparée et d'Hyg. générale,* 46, 1947, p. 373.
(6) P. CHOUARD, *Cours de physiologie végétale de la Sorbonne,* C. D. U., 1956.
(7) M. PAVAN, *Bollettino dell'Istituto Sieroterapico Milanese,* 31, (III-IV), (V-VI), 1952, p. 195 et 232.
(8) M. PAVAN, *Archivio Zoologico Italiano,* 38, 1953.

BIOLOGIE. — *Influence de l'hôte sur la fécondité d'*Acanthoscelides obtectus *Say (Coléoptère-Bruchidæ).* Note (*) de M. **Victor Labeyrie**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

*Acanthoscelides obtectus* Say, dont la ponte en plein champs est régie par des exigences écologiques très précises ([1]), est par contre susceptible de déposer ses œufs sur les stocks de grains de haricots.

Lorsque des couples, provenant d'insectes ayant évolué au laboratoire depuis deux semaines, sont isolés dès leur sortie en présence de 10 grains et alimentés en eau miellée, dans des boîtes de Pétri de 10 cm de diamètre, la ponte commence le deuxième jour et atteint son maximum le quatrième jour avec une émission quotidienne de 18 œufs. Le neuvième jour la ponte n'est plus que de 3 œufs.

Si les grains ne sont introduits que le neuvième jour, le rythme d'émission est complètement modifié. La fécondité pendant les huit premiers jours n'est que de 8 œufs contre 65 œufs pour les femelles pourvues de grains dès le premier jour. Par contre, la fécondité du neuvième jour, date à laquelle les grains ont été introduits, est de 16 œufs contre 3 chez celles ayant eu des grains dès le début. La rapidité avec laquelle les œufs sont émis dès l'introduction des grains montre que les femelles contenaient de nombreux œufs mûrs à ce moment. L'absence de grains pendant les huit premiers jours avait donc empêché l'émission des œufs mais n'avait donc pas inhibé l'ovogenèse. Les oviductes dilatés des femelles ont permis la rétention des œufs qui ont ainsi été évacués lors de l'apparition des grains.

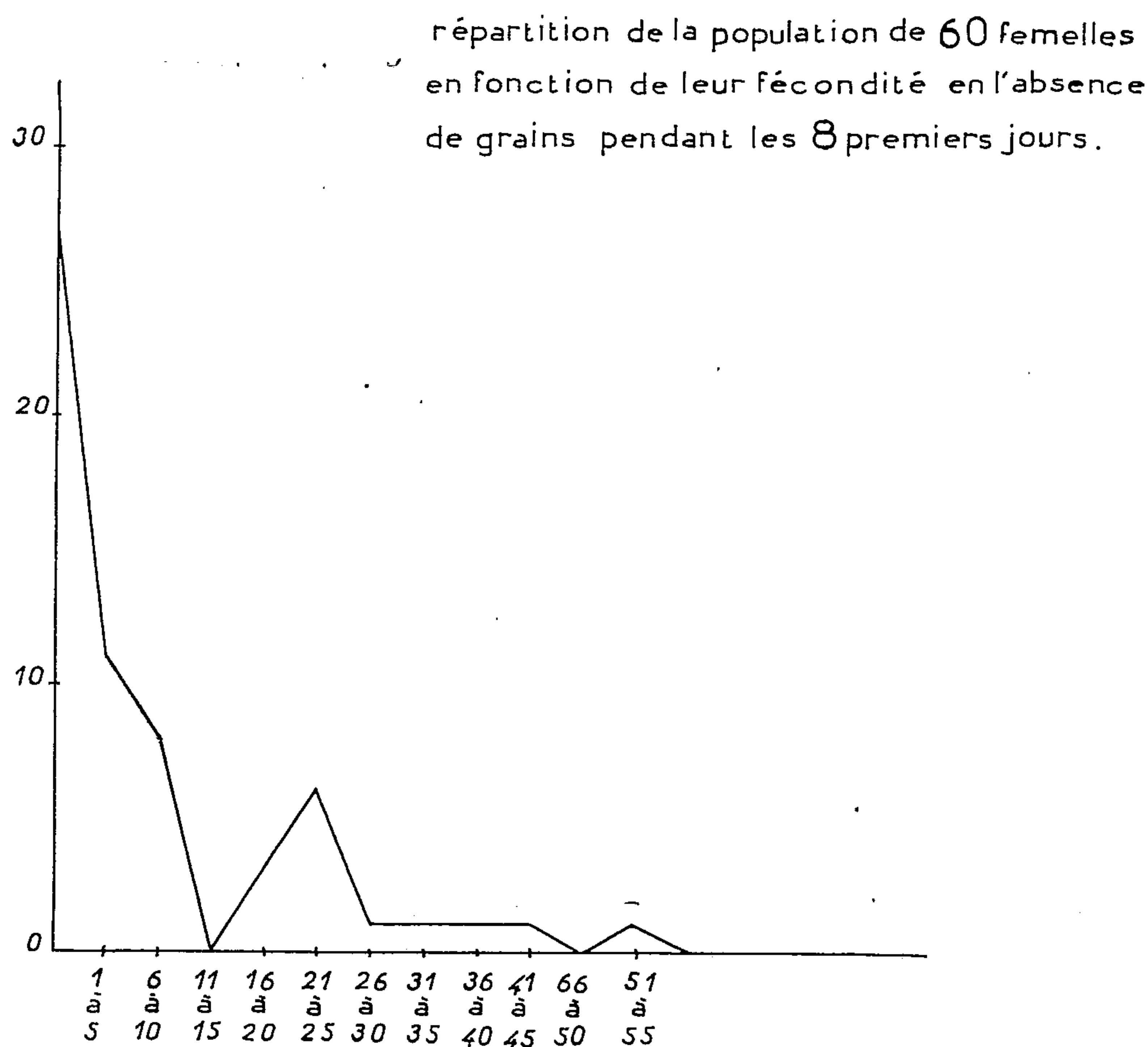
Toutefois la fécondité totale n'est, chez les femelles privées de grains pendant les huit premiers jours, que de 57 œufs en moyenne contre 77 chez les femelles pourvues dès leur émergence. La différence est significative à 1 %, $t = 2{,}58$ pour $(n) = 68$.

Cette différence ne porte pas sur l'ensemble des femelles. Dans les deux cas, 15 à 20 % des femelles pondent plus de 100 œufs. La fécondité totale de cette fraction de la population n'est pas affectée par l'absence de grains pendant les huit premiers jours. Par contre, la majorité des femelles qui ont une fécondité totale de 70 à 75 œufs quand elles sont pourvues en grains depuis le début, ne pondent plus que de 35 à 55 œufs lorsqu'elles n'en ont pas eu pendant les huit premiers jours.

Ainsi le schéma de Flanders ([2]), sur la conservation du potentiel reproducteur chez les insectes disposant d'oviductes permettant la rétention des œufs, ne s'applique pas à l'ensemble des femelles d'*Acanthoscelides obtectus* Say.

L'examen de l'activité reproductrice pendant les huit premiers jours chez les femelles privées de grains, révèle aussi une grande hétérogénéité

de réaction. La population se décompose en deux groupes. 75 % des femelles émettent moins de 10 œufs, tandis que 25 % en pondent plus de 16. Chez ces dernières; l'émission est surtout importante le cinquième jour, soit le lendemain du jour de ponte le plus important des femelles pourvues en grains dès le début. L'émission des œufs est donc partiellement gouvernée chez 25 % des femelles par la pression ovarienne, tandis que pour les autres seule la présence de grains déclenche l'acte de ponte.




Ces deux groupes ne présentent pas de fécondités totales différentes. Il n'y a pas de corrélation entre les deux phénomènes. Voukassouitch ([3]), après avoir constaté une très grande variabilité dans la fécondité observée à différentes températures et dans la longévité, n'a pas pu établir non plus de relations entre ces deux caractères.

L'hétérogénéité des réactions des populations d'*A. obtectus* a déjà été signalée par Legay ([4]) qui a constaté une grande variabilité dans la sensibilité au $CO_2$.

Cette grande variabilité qui apparaît dans des réactions très diverses de cet insecte, particulièrement dans son activité reproductrice, est à rapprocher de la succession chaque année de deux modes de vie totale-

ment différents qui font de la Bruche du Haricot, tantôt un insecte des cultures, tantôt un insecte des denrées entreposées, avec retour annuel dans la nature par migration des adultes ([5]).

(*) Séance du 11 janvier 1960.
([1]) V. LABEYRIE et P. MAISON, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1920.
([2]) S. E. FLANDERS, *Ent. Soc. Amer.*, 35, 1942, p. 251-266.
([3]) P. VOUKASSOUITCH, *Letopis Nauon Radova*, 2, 1958, p. 3-20.
([4]) J.-M. LEGAY, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3347.
([5]) J. ARNOUX, V. LABEYRIE et P. MAISON, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2343.

(*I. N. R. A., Laboratoire d'éthologie, Bures-sur-Yvette.*)

GÉNÉTIQUE. — *Analyse caryotypique de trois pseudo-hermaphrodites masculins.* Note de MM. **Jérôme Lejeune**, **Raymond Turpin** et M[lle] **Marthe Gautier**, présentée par M. Léon Binet.

Chez trois fillettes porteuses de testicules (pseudo-hermaphrodisme mâle) un caryotype mâle, apparemment normal, est observé. En l'absence d'aberration chromosomique décelable, un déterminisme génique de l'affection est discuté.

Selon la technique d'examen des chromosomes somatiques précédemment décrite par les auteurs [1], trois cas de pseudo-hermaphrodisme mâle ont été étudiés.

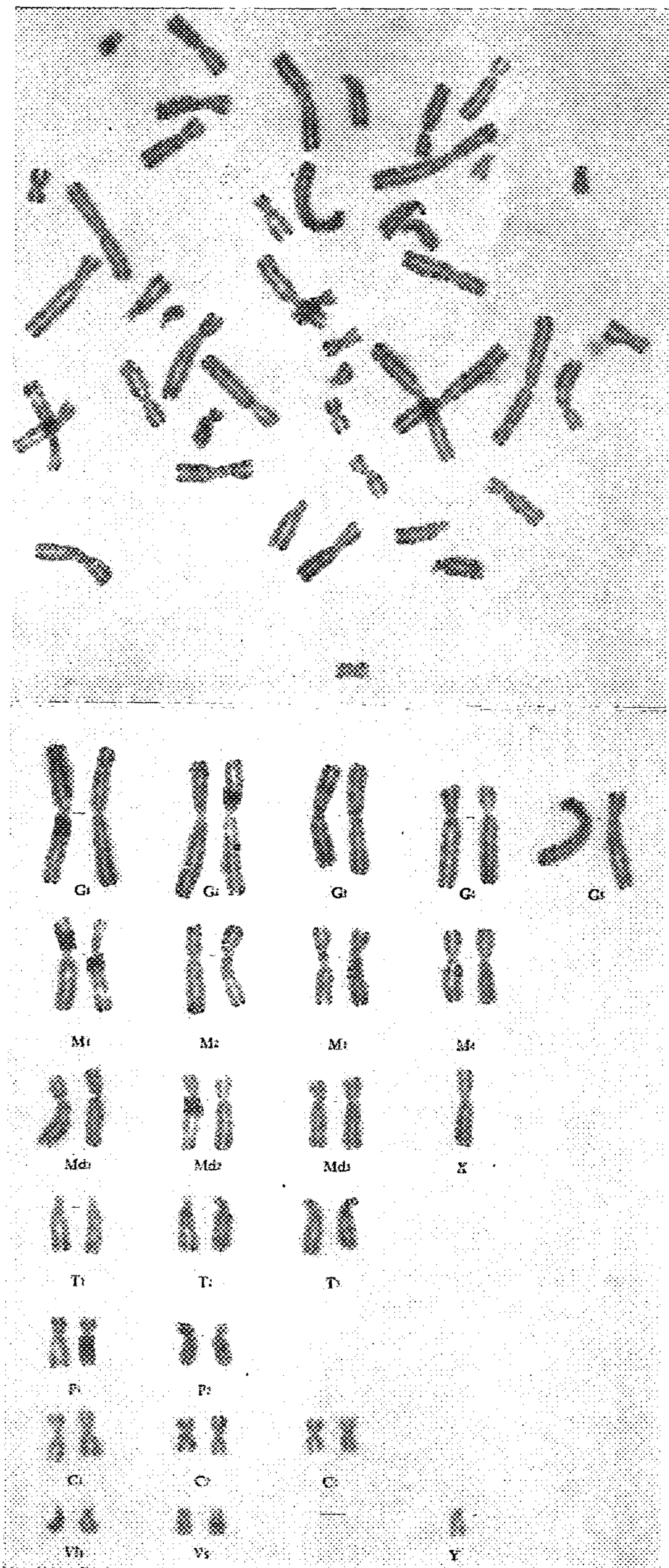
*Cas n° 1.* — A. S. Michèle. Enfant âgée de 12 ans, de morphologie féminine. Organes génitaux externes normaux de type féminin. A l'âge de 8 ans, une glande présentant histologiquement une structure testiculaire a été enlevée au cours de la cure chirurgicale d'une hernie inguinale droite. En 1959, l'absence de l'ovaire et des organes génitaux internes féminins est vérifiée par laparotomie exploratrice. Un fragment du second testicule intrabdominal est examiné histologiquement (D[r] Bocquet); il ne présente aucun signe d'ovotestes, mais des caractères évocateurs d'un testicule cryptorchide. L'âge dentaire, osseux et intellectuel est normal. Le développement psychique est de type féminin. Sexe chromatinien de type masculin. Dosages hormonaux normaux.

*Cas n° 2.* — D. Elyet, 8 ans. Enfant harmonieusement développée selon le type féminin. Les organes génitaux externes se composent d'un clitoris péniforme au-dessous duquel deux bourrelets constituant les grandes lèvres contiennent chacun une glande palpable. Un seul orifice (vésical) sous-clitoridien donne l'aspect d'un hypospade vulviforme. Absence de vagin et d'utérus. Les deux gonades vérifiées histologiquement évoquent elles aussi l'aspect d'un testicule cryptorchide (D[r] Bocquet). Age osseux et intellectuel normal. Psychisme ambivalent à prédominance féminine. Sexe chromatinien de type masculin. Dosages hormonaux normaux.

*Cas n° 3.* — M. Françoise, 4 ans 1/2. Enfant hospitalisée dans le service du Professeur Lelong. Biopsie envoyée par M[me] la Doctoresse Sebaoun, avec le diagnostic de « testicule féminisant ».

*Examen chromosomique.* — Dans ces trois cas, l'examen révèle la présence de 44 autosomes morphologiquement normaux. Deux chromosomes sexuels sont présents : un X et un Y (*fig.* 1). Au total, la formule caryotypique est celle d'un individu mâle.

*Discussion.* — La technique utilisée permettant de déceler des aberrations chromosomiques intéressant un segment d'une longueur inférieure au 1/100[e] du caryotype haploïde, il nous paraît légitime d'admettre que


G1 G2 G3 G4 G5
M1 M2 M3 M4
Md1 Md2 Md3 X
T1 T2 T3
P1 P2
C1 C2 C3
Vs Y

les caryotypes de ces trois enfants sont du type mâle normal. Cette conclusion rejoint celle d'une récente communication de B. Lennox (2).

En raison de la récurrence familiale de la maladie, et de l'absence d'aberration chromosomique décelable, l'hypothèse d'un déterminisme génique récessif doit être envisagée.

(1) J. Lejeune, R. Turpin et M. Gautier, *Ann. Génét.*, 2, 1959, p. 41-49.
(2) B. Lennox, Communication citée in *Lancet*, 26 septembre 1959, p. 449.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Technique de préparation des membranes de carbone pour la microscopie électronique d'objets biologiques.* Note (*) de M. **Gérard Cotte** (¹), présentée par M. Robert Courrier.

Lors de la microtomie, on place les coupes sur des grilles porte-objets dépourvues de toute membrane de support. Dans le métalliseur, on met en permanence une plaquette métallique entre le point d'émission du carbone et les préparations, qui sont ainsi protégées du rayonnement thermique direct. On obtient des membranes propres, fines et résistantes.

Depuis Bradley [2], de nombreuses techniques ont été décrites, visant à doubler par une membrane de carbone les coupes ultrafines d'objets biologiques pour les stabiliser dans le faisceau d'électrons.

On peut déposer une couche de carbone sur l'une ou les deux faces d'un support de formvar ou de collodion, intermédiaire qu'on peut dissoudre ensuite [3]. Mais, lors du dépôt du carbone, la membrane non conductrice chauffe, se rétracte, et l'épaisseur finale du support nuit au contraste des images. En outre, lors des nombreuses manipulations nécessaires, les membranes sont souvent salies et rompues.

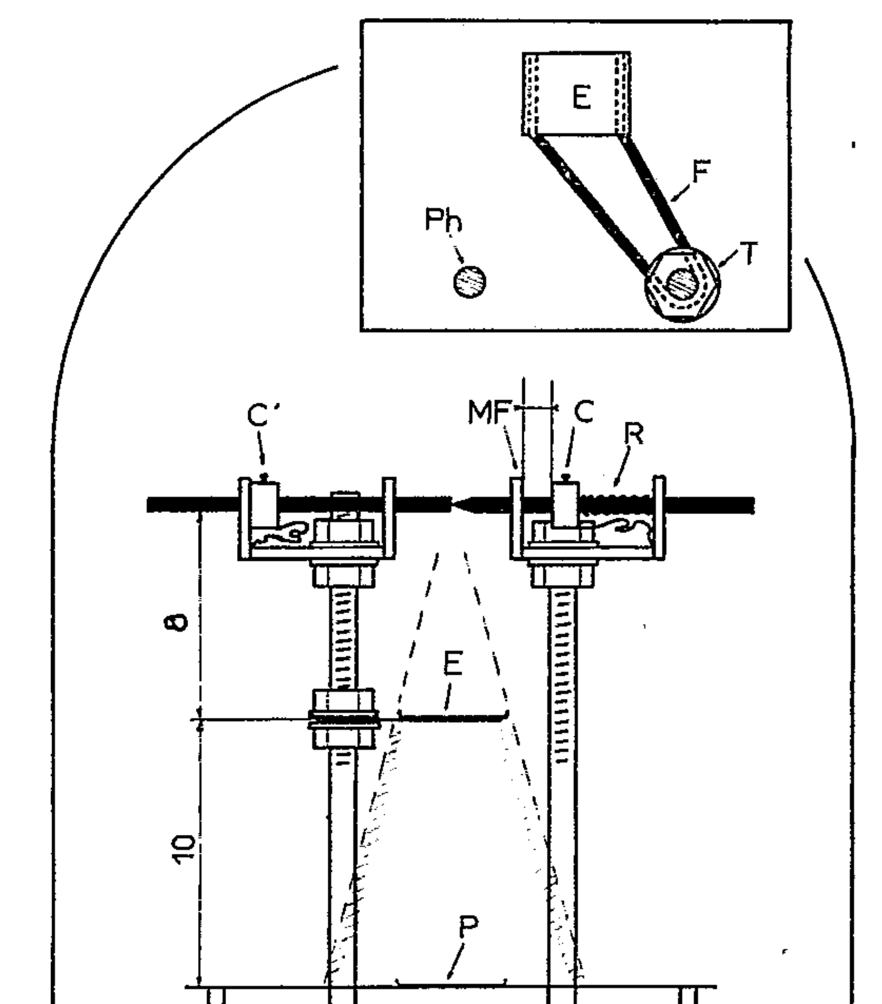
Il est également possible de déposer sur une lame de verre [4] ou [5] sur des lamelles de mica fraîchement clivées, une membrane de carbone récupérée par flottation sur l'eau et montée sur les grilles porte-objets. L'expérience montre qu'il est difficile de décoller la pellicule de carbone de son support, sauf si elle est épaisse, ce qui atténue beaucoup le contraste. Les membranes obtenues sont fréquemment salies, soit par le contact du verre, soit lors de la flottation, soit encore par des particules tombées des crayons de graphite.

La technique de De Harven [6] supprime une partie de ces difficultés. Les coupes sont placées sans intermédiaire sur les grilles porte-objets, puis recouvertes d'une couche de carbone. Cette méthode est simple et diminue les manipulations. Mais les coupes chauffent lors de la sublimation du carbone, elles se rétractent, peuvent se déchirer, et ne sont pas protégées des débris tombés au moment de l'émission.

Nous utilisons actuellement une technique dérivée de celle de De Harven, et qui tient compte de ces différentes critiques.

Lors de l'ultramicrotomie, les coupes sont recueillies directement sur des grilles porte-objets. Après séchage, les préparations, déposées sur un papier filtre au fond d'une boîte de Pétri, sont portées dans le métalliseur, dont la cloche est équipée comme le montre la figure 1. Le détail essentiel est la plaquette métallique (feuille de cuivre de 1 mm, mesurant $3 \times 4$ cm) placée en permanence entre les crayons de graphite et les préparations. Elle retient les particules provenant des crayons; elle empêche le chauffage des préparations par rayonnement. Nous obtenons des préparations propres,

dépourvues de toute rétraction ou de tout défaut dû à un chauffage excessif. Avec le dépôt en couche mince du seul carbone « diffusé », on ne constate aucun « effet d'ombrage ». On peut donc utiliser des grilles planes, aussi bien que des treillis découpés dans une toile métallique laminée, avec toutefois un rendement moins bon pour ces derniers : le treillis peut, en effet, se déformer par le jeu des fils qui le constituent.




Équipement de la cloche du métalliseur (dimensions en centimètres). Les préparations (P), mises sur un papier filtre dans une boîte de Pétri, sont posées sur le disque qui cache l'entrée de la pompe à diffusion. L'écran (E) les abrite du rayonnement direct à partir de la source d'émission et les protège des débris de graphite.

C, cale d'arrêt du crayon mobile; R, ressort; MF, montant fixe limitant l'avance du crayon mobile; C', cale d'arrêt du crayon fixe. En cartouche : vue en plan de la fixation de l'écran (E) à l'électrode de terre (T) par une anse (F) de fil de cuivre. Ph, électrode d'amenée du courant.

Nous employons du graphite « Pechiney pour spectrographie », étiquette rouge ou bleue. Un crayon est fixe : son extrémité est plane, et peut être rectifiée à la toile émeri quand elle devient trop irrégulière. L'autre crayon, mobile, est poussé vers le précédent par un ressort. Son extrémité est taillée en cône, avec un taille-crayon d'écolier, jusqu'à ce que sa pointe ait environ 0,5 mm de diamètre. De ce fait, l'extrémité du crayon mobile rencontre facilement la large surface de contact du crayon fixe. Lors du passage du courant, le crayon mobile avance jusqu'à ce que sa cale d'arrêt C entre en contact avec le montant fixe MF (*fig.* 1). Cette longueur C-MF est mesurée, crayons en contact, au moyen d'une cale d'épaisseur. Nous obtenons des membranes très fines, mécaniquement résistantes, avec une distance C-MF de 1,5 mm environ (c'est l'épaisseur d'une lame de verre pour histologie). Il suffit d'augmenter cette longueur pour avoir des

membranes plus épaisses, ce qui est utile si la coupe n'est pas très fine. Il est souvent avantageux de déposer une couche de carbone de chaque côté de la préparation. De plus, le nettoyage fréquent de la cloche de verre du métalliseur est indispensable pour obtenir de bons résultats.

Le carbone ne s'est déposé que là où il y avait du matériel pour le recevoir. Quand le bord d'une coupe tombe au milieu d'une maille, il est libre et peut se replier : on a donc intérêt à avoir des mailles fines. Mais si elles sont trop fines, on perd beaucoup de surface utile au niveau des « fils » et la vue d'ensemble d'une préparation en est parfois rendue difficile. Il semble qu'un compromis acceptable soit réalisé par des mailles d'environ 50 $\mu$ de côté (correspondant à des grilles « Mesh 300 »).

De telles grilles permettent d'obtenir un maximum de surface d'observation, à partir de coupes de dimensions normales. La stabilité de l'image et son contraste sont bons, et la quantité d'électrons qui franchit la préparation, avec un flux d'électrons d'intensité moyenne, permet un travail commode même au grossissement maximal.

(*) Séance du 11 janvier 1960.

(1) Assistance technique : Mme Cotte, C. N. R. S.

(2) D. E. Bradley, *Brit. J. Appl. Phys.*, 5, 1954, p. 65.

(3) M. L. Watson, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 3, 1957, p. 1017.

(4) T. F. Anderson, *Physical Techniques in Biological Research*, III, Academic Press, New-York, 1956, p. 177.

(5) M. Spencer, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 125.

(6) E. de Harven, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 133.

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine, Marseille.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse de peptides par un système enzymatique en présence de nucléoside-triphosphates.* Note de M. **Mirko Beljanski**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une fraction enzymatique « EAA » obtenue et purifiée à partir d'*Alcaligenes fæcalis* [1], [2] possède la capacité d'activer l'incorporation des acides aminés dans des fragments subcellulaires de ces mêmes bactéries [3]. Toutefois, elle semble incapable d'activer l'échange entre le PP [4] et l'ATP [4] en présence d'acides aminés [5], mais catalyse le transfert de l'orthophosphate entre les nucléoside-triphosphates et les nucléoside-diphosphates homologues (« réaction d'échange » : ATP-ADP; GTP-GDP; UTP-UDP; CTP-CDP [4]. Quatre enzymes distinctes agissant chacune sur un seul couple de nucléotides, sont responsables de cette activité [2]. Précisons que la fraction « EAA » est dépourvue des activités correspondant à la pyrophosphatase et à la phosphorylase des polynucléotides. Elle contient environ 2 % d'acides nucléiques.

Nous avons cherché si la fraction « EAA » serait capable de libérer de l'orthophosphate à partir de nucléoside-triphosphates en présence d'acides aminés (« réaction de libération »). Il était également essentiel de déterminer si ce processus s'accompagnait de la formation de liaisons peptidiques.

1. *Libération d'orthophosphate.* — Le milieu d'incubation contient : 100 μM de tampon tris-(hydroxyméthyl) aminométhane pH 7,3; 3 μM de $MgCl_2$; 1 μM de nucléoside-triphosphate; 3 μM de L-acide aminé; 150 à 200 μg de protéines de la fraction « EAA »; volume final, 1 ml. Incubation à 34°. La réaction est arrêtée par addition de 0,1 ml de $HClO_4$ 0,5 M. Les protéines sont éliminées par centrifugation et l'orthophosphate du surnageant est dosé [6]. La figure 1 montre que le système ne catalyse la « réaction de libération » à partir d'ATP qu'en présence d'acide aminé (glycine). Une concentration en acide aminé supérieure à celle indiquée inhibe la réaction. Nous avons cherché à déterminer si la fraction « EAA » pouvait catalyser cette réaction à partir d'autres nucléoside-triphosphates. Le tableau I montre l'apparition de l'orthophosphate en présence d'acides aminés à partir de principaux types de nucléoside-triphosphates. On remarque que l'effet des acides aminés activant la « réaction de libération » est dans une large mesure spécifique et différent pour chaque nucléotide. Cette observation confirme que les enzymes de la fraction « EAA » sont spécifiques non seulement d'un nucléotide particulier mais aussi de certains acides aminés, activateurs de la « réaction de libération ». Cette réaction est-elle catalysée par les mêmes enzymes qui, en absence d'acides aminés, sont responsables de la « réaction d'échange »? L'une de nos préparations « d'EAA » ne présentait pas l'activité correspondante à l'échange UTP-UDP, mais transférait l'orthophosphate entre les trois autres paires de nucléo-

tides. Cette même fraction catalysait la « réaction de libération » à partir d'ATP, GTP et de CTP mais non à partir d'UTP.

TABLEAU I.

*Micromoles de phosphore libéré par heure et par millilitre de milieu d'incubation.*

| L-acides aminés..... | ATP. | GTP. | UTP. | CTP. |
|---|---|---|---|---|
| Sans................. | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Glycine................ | 0,35 | 0,10 | <0,01 | <0,01 |
| Acide glutamique........ | 0,13 | 0,30 | 0,08 | <0,01 |
| Leucine................. | <0,01 | <0,01 | 0,34 | 0,20 |
| Phénylalanine........... | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,20 |

TABLEAU II.

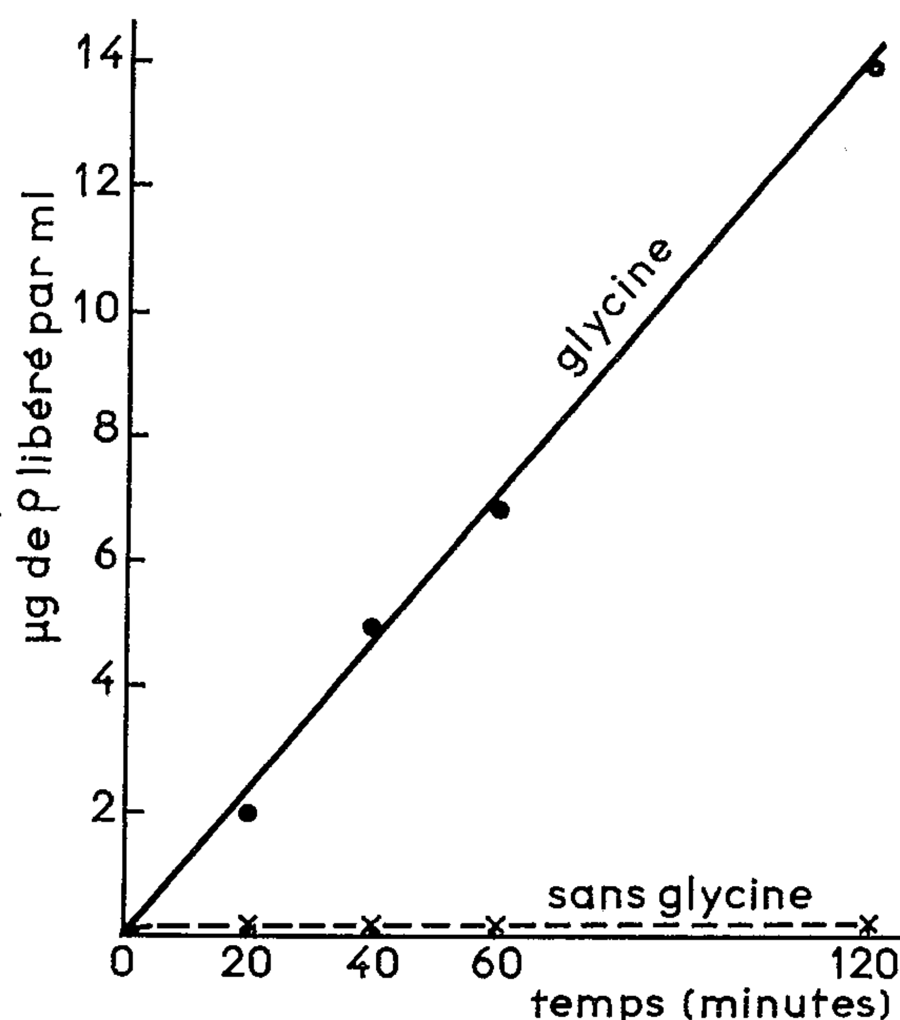
*Micromoles de phosphore libéré par heure et par millilitre de milieu d'incubation.*

| L-acides aminés..... | ATP | | UTP | |
|---|---|---|---|---|
| | sans. | + chloram-phénicol. | sans. | + chloram-phénicol. |
| Sans.................. | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Glycine................. | 0,20 | <0,01 | - | - |
| Leucine.. ............ | - | - | 0,21 | <0,01 |

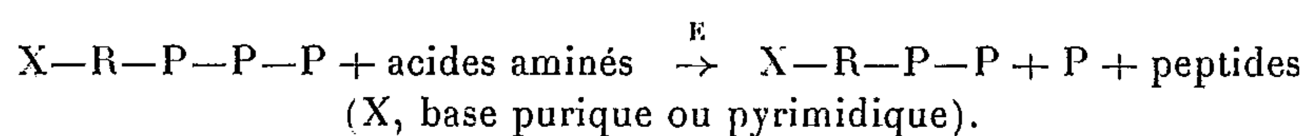
Il nous a paru important de déterminer si la « réaction d'échange » et la « réaction de libération » pouvaient être influencées par le chloramphénicol, inhibiteur de la biosynthèse des protéines. Cet antibiotique (100 μg/ml) est sans action sur la « réaction d'échange ». En revanche, il inhibe complètement la «réaction de libération» (tableau II). Cette observation constitue, autant que nous le sachions, le premier exemple où le chloramphénicol agit sur une réaction enzymatique bien déterminée.

2. *Formation de peptides.* — La libération d'orthophosphate dépendant de la présence d'acides aminés, suggérait la possibilité d'une synthèse de liaisons peptidiques par la fraction « EAA ». Nous avons donc ajouté au milieu d'incubation de l'UTP ainsi qu'un mélange de 18 L-acides aminés dont les suivants étaient radioactifs $^{14}C$ : valine, leucine, phénylalanine, acide glutamique et glycine. Après 1 h 30 mn d'incubation la réaction était arrêtée, soit par $HClO_4$, soit par chauffage à 100° pendant 1 mn en présence d'éthanol. L'analyse par chromatographie sur papier suivie d'autoradiographie du surnageant a révélé l'existence de substances radioactives dont la position sur le chromatogramme différait nettement de celle des acides aminés $^{14}C$ utilisés dans l'expérience. Ces substances apparaissent lorsque le milieu d'incubation contient à la fois des acides aminés et le nucléoside-triphosphate. Elles contiennent environ 20 % de la radioactivité totale. Remarquons que la fraction enzymatique qui s'est montrée incapable de catalyser « l'échange » UTP-UDP et la « réaction de libération » correspondante, était également incapable de former ces nouvelles substances. Certaines des nouvelles taches ont été éluées et hydrolysées par HCl 6 N pendant 24 h à 110°. La chromatographie sur papier de

l'hydrolysat d'une seule tache a révélé la présence de six acides aminés dont deux radioactifs $^{14}C$ : leucine et acide glutamique. Des expériences préliminaires ont montré que les mêmes taches pouvaient également être dégradées par la trypsine. Ces observations suggèrent fortement qu'il s'agit bien de liaisons peptidiques. Les mêmes expériences effectuées séparément avec chaque type de nucléotide ont permis d'obtenir de nouvelles substances.




Les réactions étudiées pourraient être schématisées de la façon suivante :



$$X{-}R{-}P{-}P{-}P + \text{acides aminés} \xrightarrow{E} X{-}R{-}P{-}P + P + \text{peptides}$$

(X, base purique ou pyrimidique).

Ces résultats posent la question de savoir si la libération de l'orthophosphate à partir des nucléoside-triphosphates est stœchiométriquement liée à la synthèse des peptides. Ce problème est à l'étude.

(1) M. Beljanski et S. Ochoa, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 44, 1958, p. 494.

(2) M. Beljanski, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1446.

(3) M. Beljanski, *Bioch. Bioph. Acta* (sous presse).

(4) M. B. Hoagland, E. B. Keller et P. C. Zamecnik, *J. B. C.*, 218, 1956, p. 345.

(5) M. Macheboeuf et J. Delsal, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1943, p. 116.

(6) PP, pyrophosphate; ATP, adénosine triphosphate; ADP, adénosine diphosphate; GTP, guanosine triphosphate; GDP, guanosine diphosphate; CTP, cytidine triphosphate; CDP, cytidine diphosphate; UTP, uridine triphosphate; UDP, uridine diphosphate.

PHARMACOLOGIE. — *Propriétés antiacétylcholinestérasiques* (in vivo) *du diiodométhylate de bis-(diméthylamino 3-phenoxy) 1.3-propane.* Note (*) de M^mes **France Tazieff-Depierre** et **Léone Martin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

On a étudié l'effet de dilution sur les activités antiacétylcholinestérasiques, déterminées *in vitro*, d'une série d'ammonium quaternaires. Les résultats obtenus ont mis en évidence l'importance particulière de ce facteur pour l'interprétation de l'activité *in vivo* du diiodométhylate de bis-(diméthylamino 3-phénoxy) 1.3-propane, inhibiteur très réversible.

Dans une Communication antérieure ([1]) nous avons montré qu'il existait un parallélisme entre l'action d'une série d'ammonium quaternaires sur la transmission neuro-musculaire de chat et leurs activités antiacétylcholinestérasiques déterminées *in vitro*. Seul, fait exception, le 2842 CT (diiodométhylate de bis-(diméthylamino 3-phénoxy) 1.3-propane. Nous avons établi qu'il en était de même pour les activités anticholinestérasiques déterminées *in vivo* ([2]). Si l'on observe la potentialisation des effets de l'acétylcholine (Ac Ch) après traitement par ces anticholinestérasiques, les activités sensibilisantes et antiacétylcholinestérasiques apparaissent aux mêmes doses, à l'exception encore du 2842 CT ([2]), les phénomènes de potentialisation apparaissant pour celui-ci dès 0,010 mg/kg alors que l'inhibition des cholinestérases ne peut être mise en évidence qu'à partir de 0,200 mg/kg. Les phénomènes de potentialisation aux effets de l'Ac Ch étant liés d'une manière générale à l'inhibition des cholinestérases, nous avons cherché à expliquer cette anomalie. L'explication la plus simple semble être donnée par le fait que l'inhibition obtenue avec le 2842 CT est beaucoup plus réversible que celle obtenue avec les autres inhibiteurs ([3]). On sait en effet que, dans le cas des inhibiteurs réversibles, l'inhibition réalisée *in vivo* peut être très supérieure à celle observée *in vitro* à cause de l'effet de dilution ([4]). On peut en déduire que l'effet de dilution sera beaucoup plus important dans le cas du 2842 CT que dans celui des autres inhibiteurs. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons entrepris une série d'expériences dans le but d'évaluer l'importance de l'effet de dilution pour l'interprétation des résultats d'activités anticholinestérasiques *in vivo* obtenus avec la méthode manométrique de Warburg-Ammon. Dans ces expériences nous avons comparé les activités antiacétylcholinestérasiques d'une série d'ammonium quaternaires, obtenues dans le cas (tableau A) où la concentration donnée est la concentration terminale dans la cupule après dilution et addition du substrat et dans le cas (tableau B) où la concentration donnée est celle réalisée, comme *in vivo*, avant séparation des globules du plasma et avant toute dilution.

Les conditions de l'expérience sont les suivantes : la température est de 37° C, la gazéification est faite avec un mélange de 95 % de $N_2$ + 5 % de $CO_2$. Les dilutions sont effectuées dans du bicarbonate de sodium à 0,025 M. Les globules sont préparés selon la méthode habituelle (dilution terminale au 1/9^e^) le substrat est l'acétyl β-méthylcholine (concentration terminale 0,03 M) le volume total du liquide dans la cupule est de 3 ml, les calculs sont faits d'après les lectures prises entre les 3^e^ et 13^e^ mn après le début de la réaction.

| Formules. | Numéro ou nom du produit CT. | Concentration moléculaire. | Inhibition (%). A. | Inhibition (%). B. | Facteur de dilution. |
|---|---|---|---|---|---|
| (cycle) $OCON(CH_3)_2$ ; $N(CH_3)_3$ I ... | Prostigmine | $1.10^{-8}$ | 69 | 16 ($1,5.10^{-9}$) | 7 |
| | | $3.10^{-9}$ | 32 | 8 ($9 .10^{-10}$) | 3 |
| R(cycle)$O(CH_2)_3O$(cycle)R' ; $N(CH_3)_3$ I ; $N(CH_3)_3$ I | | | | | |
| R = R' = H ................. | 2842 | $1.10^{-5}$ | 90 | 23 ($2 .10^{-7}$) | 50 |
| | | $5.10^{-6}$ | 80 | 5 ($5 .10^{-8}$) | 100 |
| | | $1.10^{-6}$ | 56 | 0 | - |
| R = H, R' = OH ............ | 3443 | $3.10^{-9}$ | 36 | 22 ($1 .10^{-9}$) | 3 |
| R = H, R' = $OCON(CH_3)_2$... | 3152 | $3.10^{-8}$ | 85 | 55 ($5 .10^{-9}$) | 6 |
| | | $3.10^{-9}$ | 52 | 20 ($5 .10^{-10}$) | 6 |
| R = R' = $OCON(CH_3)_2$....... | 3113 | $1.10^{-7}$ | 83 | 65 ($1 .10^{-8}$) | 10 |
| | | $2.10^{-8}$ | 62 | 28 ($1,5.10^{-9}$) | 13 |
| | | $1.10^{-8}$ | 60 | 20 ($1 .10^{-9}$) | 10 |
| | | $3.10^{-9}$ | 47 | 0 | - |

A. *Essai classique :* La concentration indiquée est la concentration terminale de l'inhibiteur dans la cupule.

B. La concentration de l'inhibiteur durant l'incubation dans le sang complet donnée est la concentration. Toutes les solutions sont préparées le jour de l'expérience à l'exception de celle du 3443 CT dont il nous restait seulement une solution concentrée ($3.10^{-4}$) conservée à la chambre froide depuis le 7 juillet 1955. Chaque résultat représente la moyenne d'au moins deux expériences.

Les produits CT (initiales du Service de Chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur) ont été synthétisés par A. Funke et W. Krucker [5].

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessus :

Nous constatons que, suivant les données classiques, l'effet de dilution existe pour un inhibiteur réversible tel que la prostigmine (tableau). Il en est de même pour tous les autres inhibiteurs étudiés mais il est nettement supérieur pour le 2842 CT, comme pouvait le laisser prévoir sa plus grande réversibilité. On peut évaluer l'effet de dilution (facteur de dilution) en établissant un rapport entre la concentration connue de l'inhibiteur (tableau) et celle correspondant à l'inhibition trouvée après dilution (tableau B, concentration entre parenthèses); on voit que ce facteur est d'environ 50-100 pour le 2842 CT et d'environ 5-10 pour les autres inhibiteurs. Dans le cas du 2842 CT l'effet de dilution étant plus élevé que le laisseraient prévoir les dilutions effectuées au cours des différentes

opérations (dilution terminale au 1/9e), on peut penser que la séparation des globules du plasma a un effet supplémentaire de lavage. On peut donc en conclure que pour le 2842 CT, la correction à apporter aux résultats d'activités anticholinestérasiques obtenus par la méthode manométrique de Warburg-Ammon pour l'estimation de l'inhibition réalisée *in vivo* est énorme par rapport aux autres inhibiteurs étudiés. Si l'on applique le facteur de correction de 50-100 trouvé plus haut, on constate que l'inhibition des cholinestérases doit apparaître *in vivo* à environ 0,001-0,005 mg/kg de 2842 CT qui est la dose seuil pour laquelle on observe la potentialisation des effets de l'acétylcholine.

La dissociation entre les effets pharmacologiques du 2842 CT et l'apparition de ses propriétés antiacétylcholinestérasiques n'existe donc pas, si, comme l'ont préconisé Straus et Goldstein ([4]) pour les inhibiteurs réversibles, on tient compte de l'effet de dilution.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

([1]) F. G. Tazieff-Depierre, *Simposio internazionale su curaro curarosimili et curarizzanti*, Venezia, 12-15 Settembre 1958, p. 221.
([2]) F. G. Tazieff-Depierre et L. Martin, résultats non publiés.
([3]) J. Jacob et F. Depierre, *Experientia*, 13, 1957, p. 119.
([4]) O. H. Strauss et A. Goldstein, *J. Gen. Physiol.*, 26, 1943, p. 559.
([5]) A. Funke et W. Krucker, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 20, 1953, p. 744.

(*Institut Pasteur, Service de Chimie thérapeutique.*)

VIROLOGIE. — *Étude au microscope électronique des lésions cellulaires provoquées,* in vitro, *par le virus* Echo 10 (Reovirus) [1]. Note de MM. **Paul Tournier** et **Michel Plissier**, présentée par M. Léon Binet.

Le virus *Echo* 10 ou *Reovirus*, a été étudié en microscopie électronique, lors de son développement en cellules KB. Dans les corps d'inclusion cytoplasmiques, on trouve des particules constituées par un corps central de 35 mμ, entouré par une membrane de 70 mμ de diamètre, dispersées ou groupées en amas cristalloïdes. Leur dimension correspond à celle attribuée au virus par l'ultrafiltration.

Dans le groupe des virus *Echo*, les souches du type 10 se différencient par un ensemble de caractères tel que Sabin [2] vient de proposer de leur retirer cette dénomination et de leur attribuer le nom de *Reovirus* (Respiratoire et Entérique). Elles se singularisent en particulier par leur dimension : 72 mμ suivant les mesures faites par filtration sur gradocol, alors que tous les *Echo*, comme les autres entérovirus (poliomyélitiques et Coxsackie), ont un diamètre inférieur à 30 mμ, et par leur effet cytopathogène bien particulier, caractérisé par un volumineux corps d'inclusion cytoplasmique dont M$^{me}$ Drouhet [3] a étudié les caractères cytochimiques.

Pour préciser les caractères de cette lésion cellulaire, en Microscopie électronique, nous avons utilisé une culture de cellules néoplasiques humaines KB, infectée avec une souche de virus *Echo* 10 de type III isolée et étudiée par Rosen [4].

Les cellules multipliées en milieu de Eagle avec 10 % de sérum de veau sont inoculées avec une quantité de virus telle qu'en 72 h les cultures développées en tubes à lamelles et pareillement infectées, présentent, après coloration au Giemsa, les corps d'inclusion caractéristiques (*fig.* 2). Les cultures sont alors fixées à l'acide osmique à 2 % et incluses au méthacrylate. Les coupes sont examinées au microscope électronique RCA EMU III.

Dans nombre de cellules (*fig.* 1), on retrouve dans le cytoplasme, autour du noyau le corps d'inclusion caractéristique. Le microscope électronique permet d'en analyser l'ultrastructure. Ce corps d'inclusion se présente comme un croissant de matériel finement granuleux au sein duquel se différencient de nombreuses particules arrondies fortement osmiophiles, de taille homogène. Ces particules sont parfois irrégulièrement réparties. Parfois, au contraire, dans les zones où elles sont plus nombreuses, elles s'orientent les unes par rapport aux autres de manière régulière; leur

Explication des figures.

Fig. 1. — Fragment de cellule KB, 72 h après son infection par un virus *Echo* 10. Le corps d'inclusion cytoplasmique, en croissant, entoure le noyau. Il contient de nombreuses particules de virus, soit dispersées, soit groupées en amas cristalloïdes.

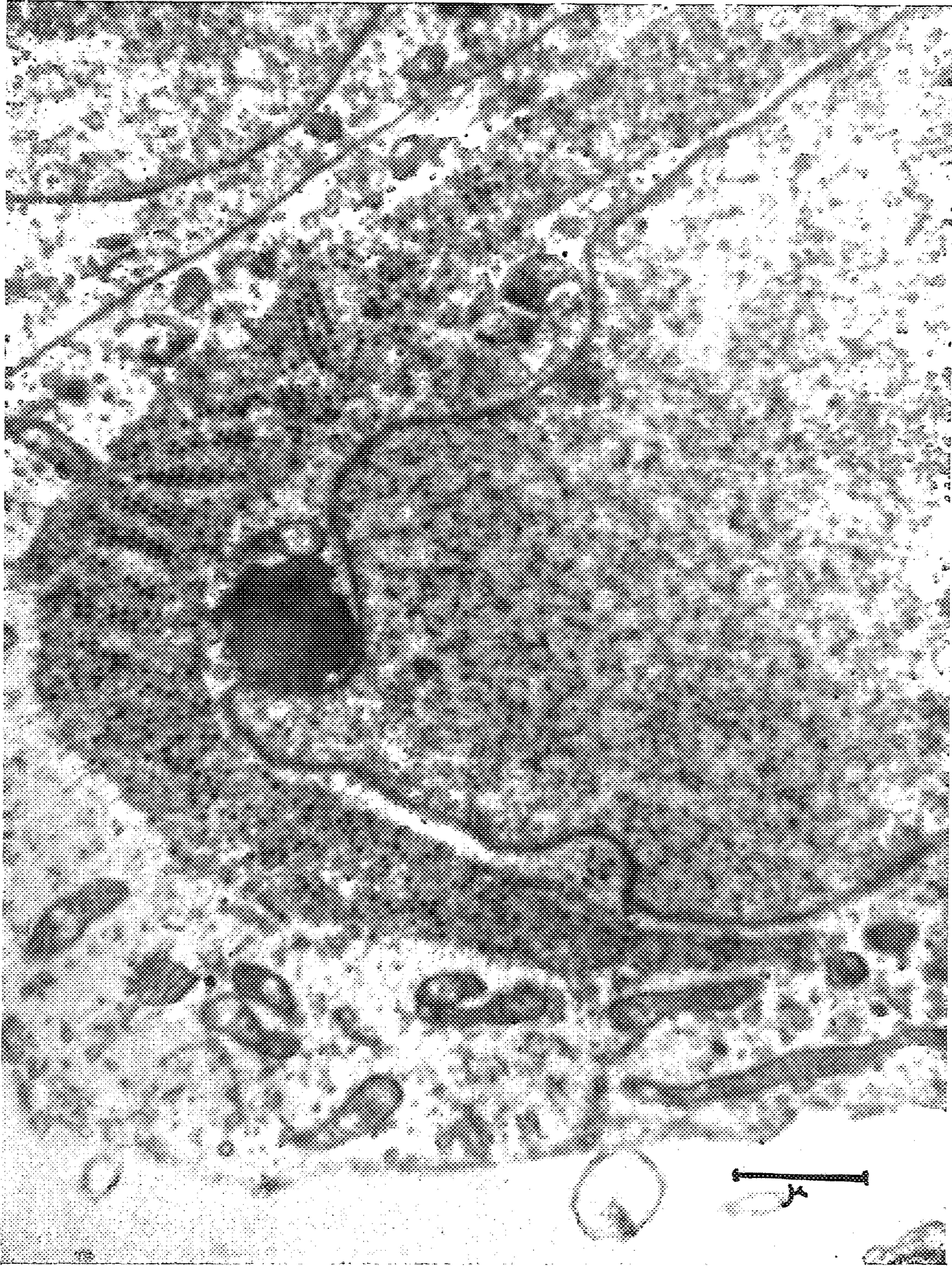


Fig. 1.

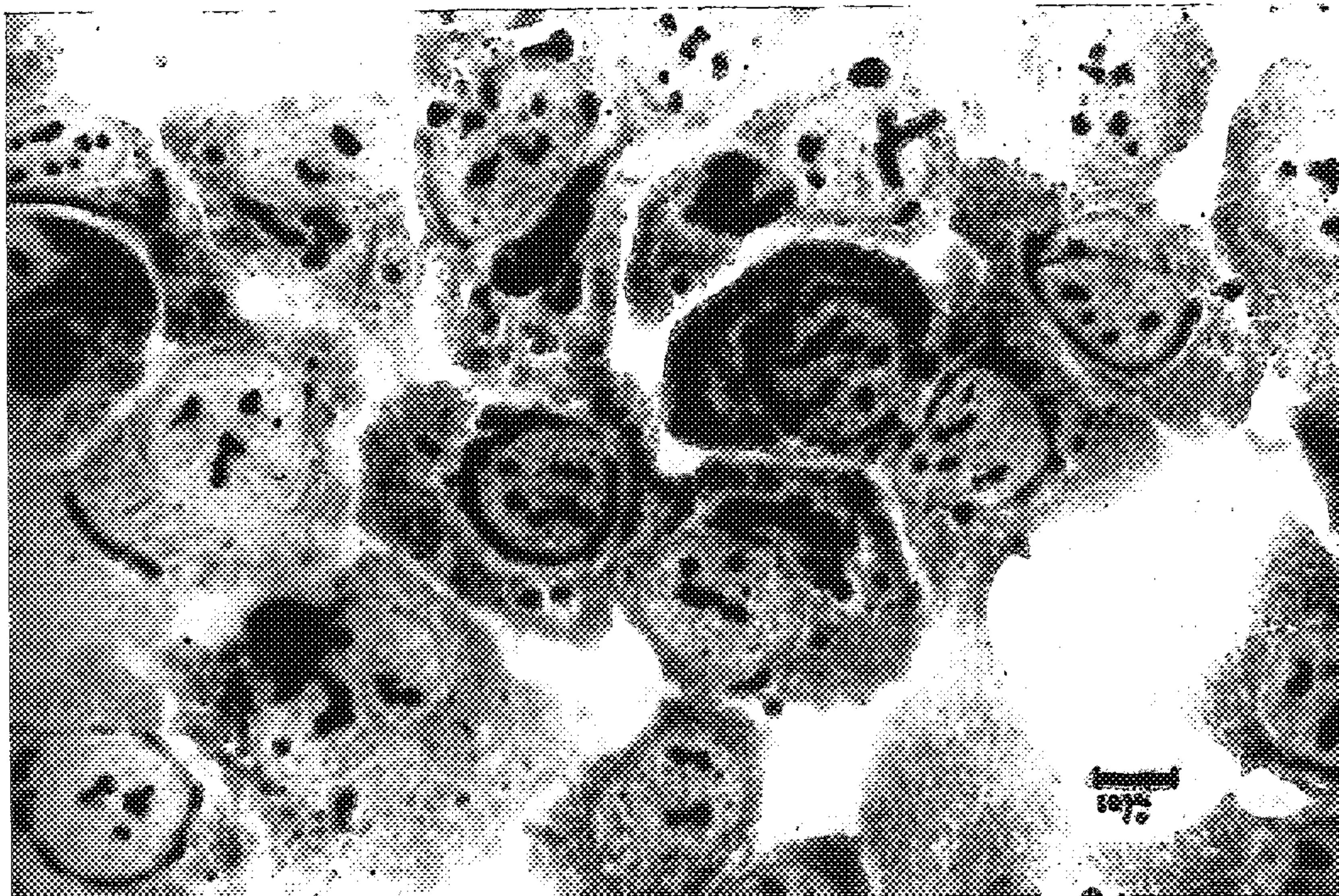


Fig. 2.

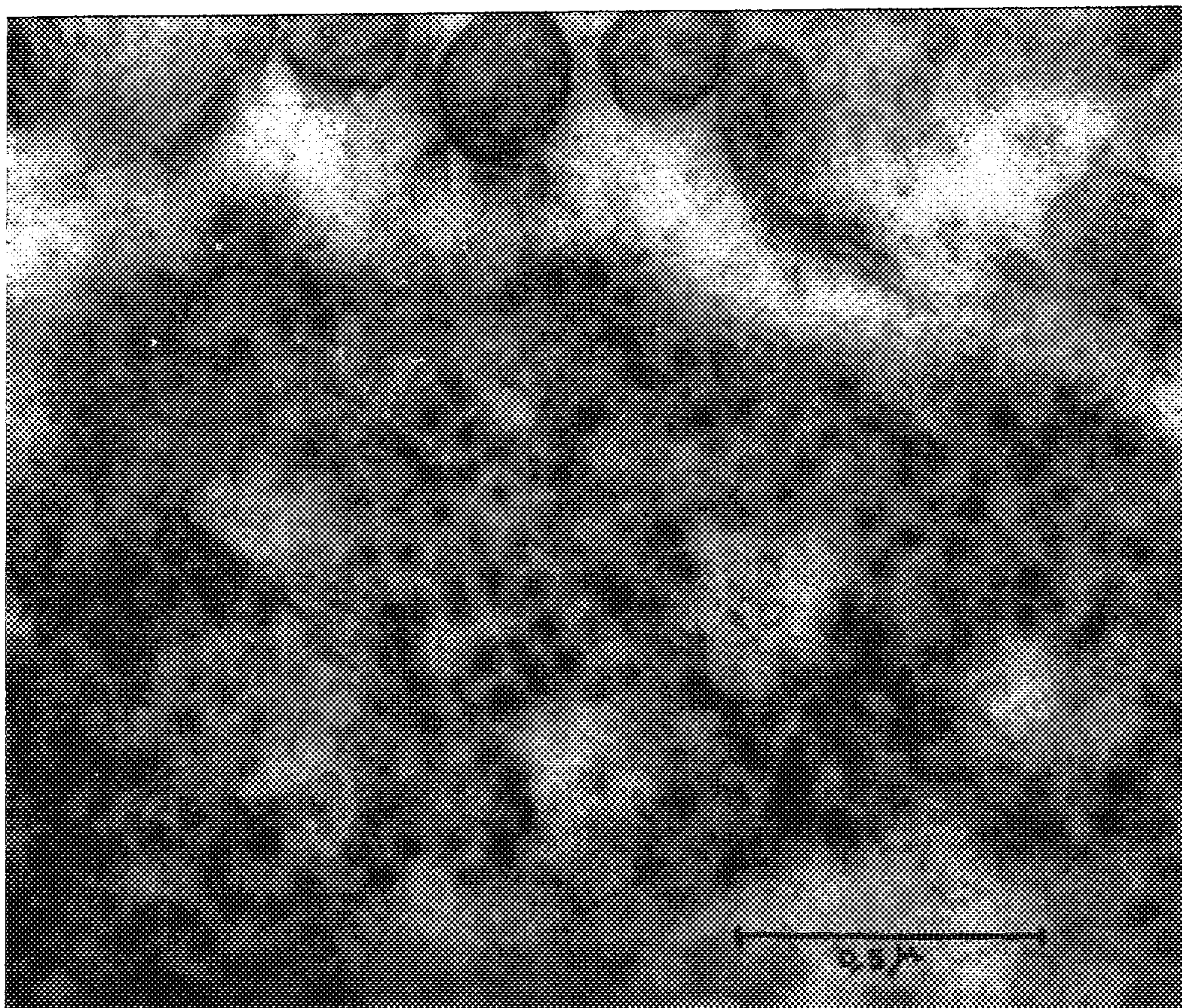


Fig. 3.

Fig. 2. — A la même date les cultures témoins sur lamelle, colorées au Giemsa, montrent, en microscopie optique, les aspects classiques du corps d'inclusion cytoplasmique.

Fig. 3. — Un corps d'inclusion, vu à un plus fort grossissement, montre à la fois l'arrangement cristalloïde des particules et la structure de celles-ci : Nucléoïde de 35 mμ de diamètre, entouré d'une membrane portant à 70 mμ leur diamètre.

arrangement prend alors une structure « cristalloïde ». Un plus fort grossissement permet d'analyser ces particules. Leur homogénéité est frappante. Elles sont constituées par un corps central, dense, d'un diamètre moyen de 35 mμ, et sont toutes entourées d'une membrane portant leur diamètre moyen à 70 mμ.

L'étude de plusieurs cellules d'une même coupe montre de grandes différences dans l'aspect des corps d'inclusion cytoplasmiques. Certains, peu volumineux mais parfois multiples dans la même cellule, ne montrent que quelques particules caractéristiques. D'autres, au contraire, semblent constituées presque uniquement par des amas de particules tassées les unes sur les autres (*fig.* 3) mais conservant un arrangement régulier. Le noyau des cellules ainsi modifiées semble peu altéré : le nucléoplasme, le nucléole ont encore un aspect normal. Aucune particule ne s'y rencontre, rappelant celles, si abondantes, des corps d'inclusion. D'autres cellules, au contraire, sont de toute évidence, fortement lésées. Le noyau y évolue vers la pycnose et un volumineux corps d'inclusion emplit une partie du cytoplasme. Au contraire des aspects ci-dessus décrits, il se présente comme une masse dense, non homogène, où ne persistent plus que quelques particules caractéristiques avec leur membrane. Par contre il apparaît comme troué, parsemé de plages arrondies, vides, en fromage de gruyère.

Dans cette étude morphologique, la microscopie électronique montre que le corps d'inclusion cytoplasmique présente une évolution complexe. L'aspect des particules qui y prennent naissance, avec leur corps central et leur membrane périphérique, l'homogénéité de leurs dimensions, permet de les identifier avec le virus lui-même, arrivé à maturation. Leur diamètre (70 mμ) s'accorde avec celui déterminé par l'ultrafiltration. Le corps d'inclusion cytoplasmique se présente, dans la terminologie actuelle, comme un « viroplasme » où s'élaborent les particules virales, qui rapidement s'y pressent et y réalisent des « arrangements cristalloïdes ». Ces arrangements ont déjà été décrits pour les adénovirus ([5]) et le virus de l'herpès ([6]) dans le noyau des cellules infectées, pour les virus *Coxsackie* ([7]) et ([8]) et les poliovirus ([9]) dans leur cytoplasme. Soulignons qu'aucune particule ne peut être ici décelée dans le noyau cellulaire.

Les documents que nous présentons, qui précisent les dimensions intra-cytoplasmiques des particules du *Reovirus*, apportent un argument supplémentaire pour sa séparation du groupe des entérovirus. Leur groupement « cristalloïde » cependant les rapproche des aspects récemment décrits pour les virus poliomyélitiques et *Coxsackie*.

(1) Avec la collaboration technique de Mlles Estrade, Poirier et Toulier.
(2) A. SABIN, *Science*, 130, 1959, p. 1387-1389.
(3) V. DROUHET, *Ann. Inst. Pasteur*, 95, 1958, p. 781-783.
(4) L. ROSEN, Communication personnelle.
(5) C. MORGAN et coll., *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 3, 1957, p. 1-8.
(6) C. MORGAN et coll., *J. Exp. Med.*, 110, 1959, p. 643-656.
(7) C. MORGAN et coll., *Virology*, 9, 1959, p. 145.
(8) J. FOGH et D. STUART, *Virology*, 9, 1959, p. 705-708.
(9) D. STUART et J. FOGH, *J. Exptl. Cell. Research*, 18, 1959, p. 378-381.

(*Laboratoire central de l'Hôpital Claude-Bernard, avenue de la porte d'Aubervilliers, Paris, 19e.*)

A 15 h 35 m, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 50 m.

L. B.



# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 25 JANVIER 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

---

## PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Albert Portevin** signale la présence de M. **Georges Homès**, Professeur de Physique à la Faculté des sciences appliquées de Bruxelles et à la Faculté polytechnique de Mons. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

## CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Robert Legendre** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géographie et Navigation, par la mort de M. *Georges Durand-Viel.*

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

— *Essai sur la psychologie de l'invention dans le domaine mathématique*, par M. **Jacques Hadamard**, traduit de l'anglais par Jacqueline Hadamard. Première édition française revue et augmentée par l'auteur;

— par M. **Abilio Fernandes**, une série de tirages à part de ses travaux de botanique;

— par M. **Jean Timmermans**, le volume 2 : *Two organic compounds* (*at least one a hydroxyl derivative*) de son Ouvrage intitulé : *The physico-chemical constants of binary systems in concentrated solutions.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° G. Bryssine. Tirages à part de ses travaux de pédologie.

2° *Problèmes plaisants et délectables qui se font par les nombres*, par

CLAUDE-GASPAR BACHET, Sieur de MÉZIRIAC. 5[e] édition revue, simplifiée et augmentée, par A. LABOSNE. Nouveau tirage augmenté d'un *Avant-propos* par JEAN ITARD et d'un portrait de l'auteur. (Reproduction photographique.)

3° EUCLIDE. *L'optique et la Catoptrique.* Œuvres traduites pour la première fois du grec en français avec une *Introduction* et des *Notes*, par PAUL VER EECKE. Nouveau tirage. (Reproduction photographique.)

4° VITO CARAVELLI. *Le traité des Hosoèdres.* Traduit sur le texte latin original avec des *Notes*, par PAUL VER EECKE. (Reproduction photographique.)

5° *Studies of the soluble phosphoproteins of liver and the purification and properties of a phosphatase from spleen,* by JOHN GLOMSET. (Thèse, Uppsala.)

6° *Congrès international de la neutralité de la médecine en temps de guerre. Paris, les* 6, 7 *et* 8 *avril* 1959.

7° *Technology reports of the Kansai University* (Osaka, Japon). Vol. 1, n° 1.

## DÉLÉGATIONS.

M. **JEAN-JACQUES TRILLAT** est adjoint à la délégation précédemment désignée pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à Londres, du 18 au 26 juillet 1960, à l'occasion du trois-centième anniversaire de la fondation de la **ROYAL SOCIETY**.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — *Sur les irrégularités des variétés algébriques.* Note (*) de M. **Francesco Severi**.

1. Soit $V_d$ une forme algébrique d'ordre $m$ irréductible, du corps complexe, à singularités ordinaires (c'est-à-dire une variété double $W_{d-1}$, indiquée aussi par $W^0$, constituée par les points doubles de la $V_d$; et sur $W^0$ une variété $\infty^{d-2}$ de points triples de $V_d$ et de $W^0$, etc.). Une section hyperplane générique de $V_d$ sera indiquée par E. Elle aura une variété double $W^1 = (W^0, E)$ et sur $W^1$ une variété de points triples, etc.

Soit $S_{d+1}$ un espace linéaire auquel appartient $V_d$, $x_0, x_1, \ldots, x_d$ les coordonnés cartésiennes non homogènes d'un point de $S_{d+1}$, $f(x_0, \ldots, x_d) = 0$ l'équation de $V_d$ d'ordre $m$, $P(x_0, \ldots, x_d) = 0$ l'équation d'une forme adjointe de $V_d$ d'ordre $m-d-2$ et soit enfin $M_k$ une sous-variété algébrique, irréductible, non singulière, tracée sur $V_d$. Nous dirons que $M_k$ est *topologiquement générale* (t. g.) lorsque tout $h$-cycle ($h \leqq k-1$) de la riemannienne de $V_d$ peut se réduire par homologie à un $h$-cycle de la riemannienne de $M_k$. Une forme différentielle de première espèce $\omega$, de degré quelconque $s \leqq d$, ne peut pas s'annuler sur $M_k$, sans qu'il n'arrive la même chose sur la variété $V_d$; ce qui découle d'un important et bien connu théorème de M. Hodge (*voir* par exemple le volume III de mon Ouvrage : *Geometria dei sistemi algebrici sopra una superficie e sopra una varietà algebrica*, Roma, Cremonese, 1959, p. 229-267). On peut en déduire de suite, qu'en désignant par $i_s$ les nombres des formes différentielles de première espèce indépendantes, de degré $s$, qui existent sur $V_d$, les nombres des formes différentielles indépendantes de première espèce et des mêmes degrés sur $V_d$ et sur $M_k$, sont les mêmes.

Souvenons-nous en outre que la dernière irrégularité $q_d$ de $V_d$ est définie par la différence $P_g^d - P_a^d$ entre le genre géométrique $P_g^d$ et le genre arithmétique de $V_d$ (vol. III, p. 277).

Supposons aussi connue la relation de Severi-Kodaira (vol. III, p. 274) :

$$P_a^d = i_d - i_{d-1} + i_{d-2} + \ldots + (-1)^{d-1} i_1,$$

donnée d'une manière inductive en 1909 par le premier des deux auteurs et démontrée par le second en 1954. Comme $i_d = P_g^d$ on peut écrire la dernière irrégularité de $V_d$ de la manière suivante :

$$q_d = i_{d-1} - i_{d-2} + \ldots + (-1)^d i_1.$$

La dernière irrégularité $q_k$ de $W_k$ résulte, analoguement, exprimée par

$$q_k = i_{k-1} - i_{k-2} + \ldots + (-1)^k i_1.$$

Nous définissons $q_k$ comme *irrégularité k-dimensionnelle* de $V_k$. On a donc, d'après cette définition, que :

*L'irrégularité k-dimensionnelle de* $V_k$ *est la dernière irrégularité d'une sous-variété irréductible, non singulière, t. g., de dimension k, de* $V_d$.

Nous dirons qu'une intégrale $(d-1)$-ple de première espèce, existante sur $V_d$, est *impropre*, lorsque toutes ses périodes sont nulles. A ce propos, on démontre le théorème suivant (théorème *a*), que nous avons donné dans une Note récente (*Accademia dei Lincei*, séance du 9 mai 1959) :

Théorème *a*. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'une intégrale $(d-1)$-ple de première espèce du type*

$$\text{(1)} \qquad J = \int \frac{P(x_0, x_1, \ldots, x_d)}{f'_{x_d}} dx_1 dx_2 \ldots dx_d \quad [1],$$

*où $x_d$ est une fonction algébrique des variétés indépendantes $x_0, x_1, \ldots, x_{d-1}$ définie par l'équation $f(x_0, x_1, \ldots, x_d) = 0$ de $V_d$, soit impropre, est, qu'étant* A *une hypersurface quelconque de $V_d$, il n'existe aucune variété canonique* AA′ *de* A *qui appartienne à la trace de* P = 0 *sur* A.

Du théorème *a* on déduit de suite en premier lieu que $\delta = i_{d-1}$, $\delta$ étant la déficience du système | AA′ |, découpé sur A par son système adjoint | A′ |, ce qui donne l'extension aux variétés d'un théorème connu d'Enriques-Picard, et en second lieu on obtient la *relation fondamentale*

$$\text{(2)} \qquad q_d + q_{d-1} = i_{d-1},$$

où $q_d$, $q_{d-1}$ sont les deux dernières irrégularités de $V_d$, et où $i_{d-1}$ est le nombre des formes de première espèce indépendantes de degré $d-1$ existantes sur $V_d$. Souvenons-nous que, suivant la définition donnée ci-dessus des irrégularités de $V_d$ et de E, $q_{d-1}$ est, soit la pénultième irrégularité de $V_d$, comme la dernière irrégularité de la section hyperplane E de $V_d$.

Pour arriver à (2) on établit avant tout la relation

$$\text{(3)} \qquad q_d + q_{d-1} = \delta + \sigma,$$

où $\delta$ est (comme nous l'avons dit tout à l'heure) la déficience du système canonique | AA′ | et $\sigma$ la surabondance ou irrégularité d'un tel système, pourvu que le système complet qui la renferme, ne soit pas régulier (*voir* la Note citée des *Lincei*, 9 mai 1959).

La relation (3) avait été donnée précédemment par des moyens classiques, comme l'auteur l'a fait au lieu cité, par M. Marchionna (*Rend. Acc. Lincei*, 24, p. 673). D'un autre côté, si l'on applique la relation (3) au système adjoint à un multiple convenablement élevé du système | E |, on a $\sigma = 0$. (*Voir* le Mémoire de l'auteur : *Fondamenti per la geometria sulle varietà algebriche* (*Rend. Circ. Mat. Palermo*, 28) cité dans la suite

aussi comme *Fondamenti I* (1909). Le théorème auquel nous faisons allusion, se trouve au n° 9 des *Fondamenti I*, et il est aussi contenu, comme cas particulier, dans le théorème que M. Marchionna appelle théorème de régularité de Severi-Zariski (vol. III cité, p. 411).

2. *Théorème de régularité du système adjoint.* — La propriété qu'on a démontrée dessus, c'est-à-dire que les variétés $\infty^k$ t. g. de $V_d$ ont la dernière irrégularité égale à l'irrégularité $q_k$ de $V_d$, et le théorème $a$ affirmant que la déficience du système $|AA'|$, découpé sur A par son système adjoint, est égale à $i_{d-1}$, nous permettent de calculer la dimension de l'adjoint $|A'|$ dès qu'on suppose A t. g.

En effet, si l'on indique par $P_g^{d-1}$ le genre géométrique de A, la dimension du système canonique complet de A est $P_g^{d-1}-1$ et alors, une fois connue la déficience du système $|AA'|$ contenu dans le dit système canonique, on peut déterminer la dimension $\rho$ de $|A'|$ au moyen de la relation

$$\dim|A'| - \dim|AA'| - 1 = \dim|A'-A| = P_g^d - 1,$$

où $P_g^d$ est le genre géométrique de $V_d$, dont le système canonique est justement $|A'-A|$. On en tire alors

$$\rho = \dim|A'| = \dim|AA'| + P_g^d$$

et puisqu'il est

$$\dim|AA'| = P_g^{d-1} - 1 - \delta,$$

on a

$$\rho = P_g^{d-1} - 1 - \delta + P_g^d. \tag{4}$$

Mais il est (n° 1) :

$$\delta = i_{d-1}$$

et l'on a donc en conclusion

$$\rho = P_g^{d-1} - 1 - i_{d-1} + P_g^d. \tag{5}$$

Réfléchissons maintenant que, dans nos hypothèses, puisque A est t. g. son irrégularité $(d-1)$-dimensionnelle $q_{d-1} = P_g^{d-1} - P_a^{d-1}$ (où $P_a^{d-1}$ est le genre arithmétique de A) est égale à la $q_{d-1}$ de $V_d$. On a donc encore

$$\rho = P_a^{d-1} - 1 + P_a^d + q_{d-1} + q_d - i_{d-1},$$

c'est-à-dire, en tenant compte de la relation (2),

$$\rho = P_a^{d-1} - 1 + P_a^d.$$

Mais, comme nous l'avons déjà rappelé (*Fondamenti I*, n° 9), la dimension régulière $\bar{\rho}$ de l'adjoint à un système $|A|$ de genre $P_a^{d-1}$ sur une variété de genre $P_d^a$ est

$$\bar{\rho} = P_a^{d-1} - 1 + P_a^d$$

et, par conséquent,

$$\rho = \bar{\rho}.$$

Nous avons prouvé ainsi la régularité du système adjoint à une hypersurface A t. g.

3. *Théorème de la surabondance.* — Maintenant démontrons que : *Si le système* $|A'|$, *adjoint à une hypersurface t. g., n'est pas régulier, la surabondance du système est égale au nombre* $\sigma_{d-1}$ *des formes de première espèce indépendantes, de degré* $d-1$, *non identiquement nulles sur* $V_d$, *qui s'annulent sur* A.

En effet, ayant recours encore au théorème *a* on peut maintenant démontrer facilement que la déficience $\delta$ du système $|AA'|$, découpé sur l'hypersurface A par son propre adjoint $|A'|$, est donnée par

$$\delta = i_{d-1} - \sigma_{d-1};$$

et si l'on remplace dans la relation (5) du n° 2, $\delta$ par cette expression, on arrive à la conclusion

$$\rho = P_a^{d-1} - 1 + P_a^d + \sigma_{d-1},$$

c'est-à-dire, à cause du n° 2, on obtient le théorème énoncé.

On en déduit que :

*La condition nécessaire et suffisante pour la régularité du système* $|A'|$ *adjoint à une hypersurface* A, *est que* A *soit t. g.*

Ceci est vrai jusqu'à $d = 2$ [2].

(*) Séance du 11 janvier 1960.

[1] Pour le cas $d = 2$, *voir* aussi vol. III, p. 231.

On arrive analoguement, en commençant à étendre le théorème *a* aux intégrales impropres $(d-2)$-ples, $(d-3)$-ples, etc. de $V_d$ et en étendant ensuite le raisonnement exposé ci-dessus, à d'intéressants résultats sur les *conditions d'intégrabilité* des intégrales doubles, triples, etc. de première espèce existant sur $V_d$ qui étendent la théorie des *intégrales simples semi-exactes* de première espèce (*voir* la page 187 du volume II de notre Ouvrage cité), qui appartiennent à $V_d$, c'est-à-dire à déterminer parmi lesdites conditions celles qui sont indépendantes. Tout cela, nous espérons l'exposer ailleurs.

[2] *Voir* à ce propos des travaux publiés par l'auteur dans les années 1905, 1908, 1947, ainsi qu'une Note de A. Franchetta (1949).

Si $d = 2$, une courbe est t. g. sur la surface F lorsqu'elle n'appartient pas à un faisceau irrationnel. Si F ne contient pas des systèmes réductibles d'intégrales simples de première espèce, toute courbe de F est t. g.

Si $d = 3$ toute courbe de $V_3$ est t. g. si la variété ne contient pas des systèmes réductibles d'intégrales simples et toute surface $\Phi$ de $V_3$ est t. g. si l'irrégularité superficielle de $\Phi$ est égale à l'irrégularité superficielle de $V_3$.

THERMODYNAMIQUE MACROSCOPIQUE. — *Transformations faiblement irréversibles et relations de Onsager. Échanges thermiques et résistances passives.* Note (*) de M. **Maurice Roy.**

1. Je me réfère aux notations d'une Note précédente ([1]) et, quant à l'expression du second principe en Thermodynamique macroscopique, à l'équation (1) de ladite Note. L'attention est portée ici sur un élément matériel de milieu continu, de masse invariable $dm = \rho\, dV$ et sur ses transformations « faiblement irréversibles », c'est-à-dire se déroulant au *voisinage d'un état d'équilibre thermodynamique.*

2. Pour notre élément, l'*état intérieur*, abstraction faite donc de translation ou rotation d'ensemble, est défini par des variables ($\xi_i$, T; $i = 1, 2, \ldots, r$) dites *effectives* parce qu'intervenant effectivement dans l'énergie interne U et l'entropie S de cet élément. A celles-ci s'ajoutent des variables ($\eta_k$; $k = 1, 2, \ldots, s$) dites *ineffectives* parce que non nécessaires à la définition de l'état, mais intervenant, au moins par leurs vitesses de variation $\dot{\eta}_k$ (notation $\dot{g} \equiv dg/dt$), dans la chaleur $d'Q$ reçue par l'élément et dans le travail non compensé $d'f$ de ses irréversibilités intrinsèques. Une variable effective $\xi_i$ peut être une combinaison de variables ineffectives $\eta_k$, auquel cas leur relation d'interdépendance est annexée à la définition du système (*cf.* plus loin l'exemple du fluide ordinaire visqueux).

Les $\xi_i$, T, $\eta_k$ sont expressément supposées variables *normales*, au sens de Helmholtz-Duhem, d'où notamment insensibilité de $d'f$ à $d$T.

3. Excluant ci-après les actions magnétiques et les cas très exceptionnels où $d'Q$ et $d'f$ ne dépendraient pas seulement de la variation de l'état intérieur de notre élément, nous posons

$$d'Q = l_i\, d\xi_i + \lambda_k\, d\eta_k + c\, dT, \tag{15}$$

$$d'f = f_i\, d\xi_i + \varphi_k\, d\eta_k. \tag{16}$$

Les « chaleurs latentes » $l_i$ et $\lambda_k$, la « capacité calorifique » $c$, les « résistances passives intrinsèques » $-f_i$ et $-\varphi_k$ (relatives aux $\xi_i$ et $\eta_k$) ne dépendent au plus que des variables ($\xi_i$, T, $\eta_k$) et de leurs vitesses de variation ($\dot{\xi}_i$, $\dot{T}$, $\dot{\eta}_k$). Des $\xi_i$ ou $\eta_k$ peuvent être des dérivées spatiales de grandeurs physiques (cas, par exemple, de la déformation géométrique de l'élément par rapport au déplacement d'un point courant dudit élément).

En l'équilibre thermodynamique ($\xi_i$, $\eta_k$ posés nuls; grad T $\equiv$ 0; T $\equiv$ T$_0$; $\dot{\xi}_i = \dot{T} = \dot{\eta}_k = 0$) au voisinage duquel on reste par hypothèse, les $\xi_i$, $\eta_k$, $\tau = T - T_0$, et les $\dot{\xi}_i$, $\dot{\eta}_k$, $\dot{\tau}$ sont censés rester du premier ordre, et les $f_i$

et $\varphi_k$ sont censés être *linéarisables*, donc s'exprimer en

$$(17)\quad \left\{\begin{array}{l} f_i = f'_{ij}\xi_j + f'_{il}\eta_l + f'_i\tau + f''_{ij}\dot{\xi}_j + f''_{il}\dot{\eta}_l + f''_i\dot{\tau}, \\ \varphi_k = \varphi'_{kj}\xi_j + \varphi'_{kl}\eta_l + \varphi'_k\tau + \varphi''_{kj}\dot{\xi}_j + \varphi''_{kl}\dot{\eta}_l + \varphi''_k\dot{\tau}, \\ (j \text{ muet} = 1, 2, \ldots, r;\ l \text{ muet} = 1, 2, \ldots, s), \end{array}\right.$$

les $f'$, $f''$, $\varphi'$, $\varphi''$ étant des coefficients fixes et relatifs à l'état d'équilibre en question (et, comme tel, défini seulement par $\xi_i = 0$, $\tau = 0$). Selon la nature des résistances passives du système, certains coefficients $f'$, $f''$, ... sont nuls par définition, une « viscosité » par exemple ne faisant jouer dans (17) que des termes de « vitesse » ($\dot{\xi}_j$, $\dot{\eta}_l$ ou $\dot{\tau}$).

4. L'identification des expressions (15) et (1) de $d'Q$, celle-ci complétée par (16), permet d'établir qu'au second ordre près et à tout instant des mouvements envisagés

$$(18)\quad \left\{\begin{array}{l} l_i \equiv T\dfrac{\partial S}{\partial \xi_i} - (f'_{ij}\xi_j + f'_{il}\eta_l + f'_i\tau + f''_{ij}\dot{\xi}_j + f''_{il}\dot{\eta}_l + f''_i\dot{\tau}), \\ \lambda_k \equiv \qquad - (\varphi'_{kj}\xi_j + \varphi'_{kl}\eta_l + \varphi'_k\tau + \varphi''_{kj}\dot{\xi}_j + \varphi''_{kl}\dot{\eta}_l + \varphi''_k\dot{\tau}), \\ c \equiv \dfrac{T\,\partial S(\xi_i, T)}{\partial T}. \end{array}\right.$$

Avec les variables « normales » adoptées, $c$ ne dépend donc que des $\xi_i$ et T, tandis que les chaleurs latentes $l_i$ et $\lambda_k$ se relient très directement aux $f_i$ et $\varphi_k$, et $l_i$, en outre, à $T\,\partial S/\partial \xi_i$.

5. La combinaison de (16) et (17) permet d'écrire

$$(19)\quad \begin{array}{l} d'f = dt\,\{(f'_{ij}\xi_j + f'_{il}\eta_l + f'_i\tau + f''_{ij}\dot{\xi}_j + f''_{il}\dot{\eta}_l + f''_i\dot{\tau})\dot{\xi}_i \\ \qquad + (\varphi'_{kj}\xi_j + \varphi'_{kl}\eta_l + \varphi'_k\tau + \varphi''_{kj}\dot{\xi}_j + \varphi''_{kl}\dot{\eta}_l + \varphi''_k\dot{\tau})\dot{\eta}_k\}. \end{array}$$

Les *relations, dites phénoménologiques, de Onsager* traduisent la réversibilité microscopique, que dissimule l'irréversibilité macroscopique, et s'expriment ici :

$$(20)\qquad f''_{ij} = f''_{ji}; \qquad f''_{il} = \varphi''_{li}; \qquad \varphi''_{kl} = \varphi''_{lk}.$$

On voit qu'elles n'atteignent pas tous les termes « croisés » de (19), par exemple $f'_{il}$ et $f'_{li}$, si tous les $f'$, $\varphi'$, $f''_i$ et $\varphi''_k$ ne sont pas nuls, ce qui dépend essentiellement de la nature des résistances passives.

Le second principe exprime ici, mais sous une forme universelle qui n'est donc pas liée à une étude phénoménologique de chaque sorte de transformation, que $d'f$ est toujours positif, nul seulement en transformation réversible ou subréversible.

Les relations (20) ne sont pas *a priori* conséquence forcée de ce principe.

6. Ces relations (20) peuvent être affirmées ou bien, à l'instar de Onsager, et sous réserve de vérification expérimentale, à partir de l'admission d'une

réversibilité à l'échelle microscopique, ou bien comme traduisant une *loi générale de réciprocité* que j'exprimerais ainsi : *dans toute transformation réelle d'un élément de milieu continu s'effectuant au voisinage d'un équilibre thermodynamique, toute contribution apportée à la chaleur reçue par cet élément comme au travail de ses résistances passives intrinsèques par la vitesse d'une variable normale en relation avec la variation d'une autre telle variable,* T *étant toujours excepté, s'accompagne d'une égale et réciproque contribution où les rôles des mêmes variables sont inversés.*

7. Soulignons un exemple remarquable, celui du fluide ordinaire visqueux, où les relations (20) de Onsager, ou notre équivalente loi de réciprocité, découlent des seuls principes de la Thermodynamique et d'une théorie linéarisée de la viscosité, sans nul autre complément « phénoménologique ».

A partir du déplacement $\zeta_m(x_n, t)$, où $m$, $n = 1, 2, 3$, du point courant $x_n$ de notre élément, notons $e_{mn} = (\partial\zeta_m/\partial x_n + \partial\zeta_n/\partial x_m)/2$ la « déformation », au premier ordre, de cet élément. Par définition, $e_{mn} = e_{nm}$. Les $e_{mn}$ sont les variables ineffectives $\eta_k$ du n° 2, tandis que les $\xi_i$ se réduisent à la seule densité $\rho$, liées aux $e_{mn}$ par $\dot{\rho}/\rho = -\dot{e}_{mm}$ ($m$ muet), d'où

$$\xi \equiv \rho = \frac{\rho_0}{\exp[e_{mm} - (e_{mm})_0]}.$$

Ne retenant $\xi$ que dans les fonctions d'état, posons $f_i \equiv 0$ et, avec $\theta_{mn} = \theta_{nm}$ comme $e_{mn} = e_{nm}$ :

$$d'f \equiv \varphi_k\, d\eta_k = dV\, dt\, \theta_{mn}\, \dot{e}_{mn} \qquad (m,\ n,\ \text{muets}). \tag{21}$$

Les principes cités, desquels dérivent les théorèmes généraux de la Mécanique, suffisent pour établir : *a.* que la contrainte interne du fluide se définit :

$$P_{mn} = p - t_{mn}, \qquad \text{avec} \quad p \equiv \frac{\rho^2\, \partial(U - TS)}{\partial\rho},$$

et *b.* que les tensions complémentaires visqueuses $t_{mn}$ constituent un tenseur symétrique ($t_{mn} = t_{nm}$), à composantes identiques aux $\theta_{mn}$ de (21).

Ensuite, la théorie linéarisée de Navier-Stokes, qui rentre dans la conception (17) avec $f_i \equiv 0$ et

$$\varphi_k \equiv \theta_{mn} = \psi_{mnpq}\, \dot{e}_{pq} \qquad (p,\ q,\ \text{muets} = 1,\ 2,\ 3),$$

établit les relations (20) de Onsager, c'est-à-dire $\psi_{mnpq} = \psi_{mnqp} = \psi_{nmpq} = \psi_{nmqp}$, puisque les $9 \times 9 = 81$ coefficients $\psi$ se réduisent à $6 \times 6 = 36$, comme les neuf $\dot{e}$ se réduisent à six distincts.

Enfin, l'isotropie fondamentale du milieu ramène les $\psi_{mnpq}$ aux deux seuls coefficients de Navier, notés ici M et N, soit

$$\theta_{mn} = t_{mn} = K_{mn} M\, \dot{e}_{pp} + 2N\, \dot{e}_{mn} \qquad (p\ \text{muet} = 1,\ 2,\ 3;\ K_{mn},\ \text{tenseur unité}). \tag{23}$$

Alors, d'après (21), on a

$$(24)\quad \begin{cases} \dfrac{d'f}{dV\,dt} \equiv \theta_{mn}\,\dot{e}_{mn} = M(\dot{e}_{pp})^2 + 2N\,\dot{e}_{mn}^2 \equiv 2\varpi(\dot{e}_{mn}) & [m,\ n,\ p = m = n,\ \text{muets}], \\ \theta_{mn} = t_{mn} = \dfrac{\partial\varpi}{\partial\dot{e}_{mn}} & [\text{y compris } m = n = p]. \end{cases}$$

Ici, *les résistances passives* — $\varphi_k$ *dérivent donc d'un potentiel* — $\varpi(\dot{e}_{mn})$, forme quadratique des vitesses de déformation dont le Second Principe affirme d'ailleurs que $\varpi$ est « forme définie positive » (d'où $3M + 3N \geqq 0$ et $N \geqq 0$).

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) M. Roy, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 35.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ARITHMÉTIQUE. — *Systèmes diophantiens linéaires.*

Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

Si les coefficients des équations et des inéquations sont rationnels, toute solution du système peut s'interpréter comme point entier d'un domaine polyédrique *rationnel*. Les Notes précédentes (1) permettent alors de ramener à des cas relativement simples la recherche du nombre de solutions.

*Notations.* — $P_n$ désigne le domaine déterminé par les équations et inéquations du système. Il correspond à $P_1$ par une homothétie entière. Le nombre de solutions en nombres entiers est N; $N_0$ *quand* $\geqq$ *et* $\leqq$ *remplacent tous les* $>$ *et* $<$.

*Ex.* 1 : $$X+Y+Z+T<n, \qquad X, Y, Z, T>0.$$

$P_1$ est le simplexe (0, 0, 0, 0) (1, 0, 0, 0) (0, 1, 0, 0) (0, 0, 1, 0) (0, 0, 0, 1) dont

$$C=\frac{1}{24}, \qquad V_F=\frac{5}{6}, \qquad p=5 \qquad \text{et} \qquad i=0.$$

D'où

$$\Delta=\frac{59}{24} \quad \text{et (th. 3 [23])} \quad N=\frac{1}{24}n^4-\frac{5}{12}n^3+\frac{35}{24}n^2-\frac{25}{12}n+1=C_{n-1}^4, \qquad N_0=C_{n+4}^4.$$

*Ex.* 2 : $$X+3Y+3Z+6T+6U=6n, \qquad X, Y, Z, T, U>0.$$

On voit que $N=0$ pour $n=1, 2, 3$. Mais le simplexe

$$P_1(6, 0, 0, 0, 0)\,(0, 2, 0, 0, 0)\,(0, 0, 2, 0, 0)\,(0, 0, 0, 1, 0)\,(0, 0, 0, 0, 1)$$

étant entier, N est un polynome dont les termes extrêmes sont $Cn^4$ et $+1$ (th. 3 [23]). Donc $N=(n-1)(n-2)(n-3)[nC-(1/6)]$. On trouve $C=1/6$ en remarquant que $N=3$ pour $n=4$. D'où

$$N=\frac{1}{6}(n-1)^2(n-2)(n-3) \qquad \text{et} \qquad N_0=\frac{1}{6}(n+1)^2(n+2)(n+3).$$

*Ex.* 3 : $$\frac{709}{210}=\frac{X}{2}+\frac{Y}{3}+\frac{Z}{5}+\frac{T}{7}, \qquad X, Y, Z, T>0.$$

D'après le théorème 1 [21], $x+y+z+t=6$, $x, y, z, t>0$ a même nombre de solutions, soit $\underline{N=C_5^3=10}$ (2).

*Ex.* 4 : $$X+Y<\frac{3n}{4}, \qquad X-Y<\frac{3n}{4}, \qquad -\frac{X}{2}<Y<2X.$$

$P_1$ est le quadrilatère (1/4)-entier (0, 0) (1/2, — 1/4) (3/4, 0) (1/4, 1/2). $S_1=9/32$ et pour $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$, $i_n=0, 1, 3, 3, 5, 9, 14$. La cinquième

formule du théorème 4 [24] donne N, puis le théorème 5 [24] fournit $N_0$ par simple changement de signes. Si $n = 4K, 4K+1, 4K+2, 4K+3$ :

$$N = \frac{9}{32}n^2 - \frac{5}{8}n + 1, \quad \frac{9}{32}n^2 - \frac{7}{16}n + \frac{5}{32}, \quad \frac{9}{32}n^2 - \frac{n}{4} + \frac{3}{8}, \quad \frac{9}{32}n^2 - \frac{n}{16} + \frac{21}{32}$$

et

$$N_0 = \frac{9}{32}n^2 + \frac{5}{8}n + 1, \quad \frac{9}{32}n^2 + \frac{n}{16} + \frac{21}{32}, \quad \frac{9}{32}n^2 + \frac{n}{4} + \frac{3}{8}, \quad \frac{9}{32}n^2 + \frac{7n}{16} + \frac{5}{32}.$$

*Ex.* 5 : $-X < Y < 2X, \quad 3Y > -200, \quad X + Y < 200,$
$2Y - X < 100, \quad 9X - 3Y < 1400.$

$P_1$ est l'hexagone (1/3)-entier

$$(0, 0)\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right)(1, 1)\left(\frac{5}{3}, \frac{1}{3}\right)\left(\frac{4}{3}, -\frac{2}{3}\right)\left(\frac{2}{3}, -\frac{2}{3}\right), \quad S_1 = \frac{11}{6}, \quad i_1 = 1, \quad i_4 = 25.$$

Par le théorème 4 [24] si $n = 3K + 1$, $N = (11n^2/6) - (7n/6) + (1/3)$. Donc pour $n = 100$, $\underline{N = 18217}$.

Or $p_1 = 2$, $p_4 = 8$. Donc

$$p_{100} = 33(p_4 - p_1) + p_1 = 200 \quad \text{et} \quad \underline{N_0 = 18417}.$$

*Ex.* 6 : $X + 2Y + 3Z = 200, \quad X, Z > 0, \quad 2Y > X.$

$P_1$ est le triangle (1/3)-entier (1, 0) (2, 0) (0, 4/3) du plan YOZ. $S_1 = 2/3$, $i_2 = 1$, $i_5 = 12$. Par le théorème 4 [24], si $n = 3K + 2$, $N = (n-1)(2n-1)/3$. Donc pour $n = 50$, $\underline{N = 1617}$. Comme par la première formule de ce théorème

$$p_{50} = 16(p_5 - p_2) + p_2 = 100, \quad \underline{N_0 = 1617 + 100 = 1717}.$$

*Ex.* 7 : $2X + 4Y + 3Z < 400, \quad X, Y, Z > 0.$

$P_1$ est le tétraèdre (1/3)-entier (0, 0, 0) (2, 0, 0) (0, 1, 0) (0, 0, 4/3). $V_1 = 4/9$. D'après le théorème 7 [24] pour $n = 3K + 1$, $N = (4n^3/9) + an^2 + bn + c$. Comme pour $n = 1, 4, 7$,

$$N = 0, 9, 84, \quad N = \frac{4n^3}{9} - \frac{5n^2}{3} + 2n - \frac{7}{9} = \frac{(n-1)^2(4n-7)}{9}.$$

Donc pour $n = 100$, $\underline{N = 427977}$.

Or $p_1 = 5$, $p_4 = 55$, $p_7 = 165$. Donc

$$p_{100} = 31\,C_{33}^2(p-1)^{(2)} = 3335 \quad \text{et} \quad \underline{N_0 = 461312}.$$

*Ex.* 8 : $X + 3Y + 3Z + 6T + 6U - 3 = 6n, \quad X, Y, Z, T, U > 0.$

En posant $2n + 1 = n'$,

$$X + 3Y + 3Z + 6T + 6U = 3n'.$$

$P_1$ est le simplexe semi-entier

$$(3, 0, 0, 0, 0)\,(0, 1, 0, 0, 0)\,(0, 0, 1, 0, 0)\left(0, 0, 0, \frac{1}{2}, 0\right)\left(0, 0, 0, 0, \frac{1}{2}\right).$$

dont $C = C_u/6 = 1/96$. D'après le théorème 7 [24] pour les $n'$ impairs

$$N = \frac{n'^4}{96} + an'^3 + bn'^2 + cn' + d.$$

Or pour $n' = 1, 3, 5, 7$, $N = 0, 0, 0, 1$. D'où

$$N = \frac{(n'-1)(n'-3)(n'-5)^2}{96} \quad \text{et donc} \quad N_0 = \frac{(n'+1)(n'+3)(n'+5)^2}{96},$$

ou

$$N = \frac{n(n-1)(n-2)^2}{6} \quad \text{et} \quad N_0 = \frac{(n+1)(n+2)(n+3)^2}{6}.$$

*Ex.* 9 : $X + 2Y = 4n$, $Y + 3Z = 6n$, $Z + 2T = 7n$, $X > 2Y$, $Z < 5T$.

$P_1$ est le segment de droite (1/3)-entier A (2, 1, 5/3, 8/3) B (22, —9, 5, 1). Les composantes du vecteur $\vec{V}$ qui a pour extrémités deux points entiers consécutifs de la droite sont 12, —6, 2, 1. La longueur réticulaire de AB est donc $l_1 = (X_B - X_A)/V_X = 5/3$. Or $i_1 = 1$, $i_2 = 3$. Donc pour $n = 3K$, $3K + 1$, $3K + 2$,

$$N = \frac{5n}{3} - 1, \quad \frac{5n}{3} - \frac{2}{3}, \quad \frac{5n}{3} - \frac{1}{3} \quad \text{et} \quad N_0 = \frac{5n}{3} + 1, \quad \frac{5n}{3} + \frac{1}{3}, \quad \frac{5n}{3} + \frac{2}{3}.$$

*Ex.* 10 : $X - 3Y + 2T = 5n$, $3X - Y + 2Z + T = 5n$, $X, Y, Z, T > 0$.

Le système est équivalent à

$$T = 2(X + Y + Z), \quad 5X + Y + 4Z = 5n, \quad X, Y, Z > 0$$

ou

$$T = 2(X + Y + Z), \quad Y = 5n - 5X - 4Z, \quad 5X + 4Z < 5n, \quad X, Z > 0.$$

$P_1$ est donc le triangle (1/4)-entier (0, 0) (1, 0) (0, 5/4) du plan XOZ. $S_1 = 5/8$. Pour $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$, $i_n = 0, 1, 3, 6, 10, 16, 23$. Par les théorèmes 4 et 5 de [24] :

si $n$ est pair, $N = \frac{5n^2}{8} - \frac{5n}{4} + 1$ et $N_0 = \frac{5n^2}{8} + \frac{5n}{4} + 1$ ;

si $n = 4K + 1$, $N = \frac{5(n-1)^2}{8}$ et $N_0 = \frac{5n^2}{9} + \frac{5n}{4} + \frac{9}{8}$;

si $n = 4K + 3$, $N = \frac{5n^2}{8} - \frac{5n}{4} + \frac{9}{8}$ et $N_0 = \frac{5(n+1)^2}{8}$.

*Remarque.* — Les exemples 1, 2, 7, 8 s'appuient sur des théorèmes conjecturaux; ils les confirment (3).

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) Note [24], *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 272; [23], 248, 1959, p. 1281; [22], 248, 1959, p. 1096.

(2) Les solutions des deux équations sont liées par $X = 2x - 1$, $Y = 3y - 2$, $Z = 5z - 3$, $T = 7t - 6$.

(3) *Ex.* 1 : Le résultat est classique. *Ex.* 2 : Par le théorème 4 [22] on obtient aussi $C = C_u/6 = 1/6$. *Ex.* 7 : Pour $n = 10$ la formule donne $N = 297$, ce qu'on vérifie directement. *Ex.* 8 : $n' = 9$ et $n = 1$ donnent respectivement $N = 8$ et $N_0 = 16$; on le vérifie par l'essai des combinaisons.

TOPOLOGIE. — *L'obstruction à la construction d'une section d'un fibré au sens de Kan.* Note (*) de M. **Michel Zisman**, présentée par M. Joseph Pérès.

Une nouvelle définition des groupes d'homotopie d'un complexe semi-simplicial complet permet de définir l'obstruction à la construction d'une section d'un fibré au sens de Kan. Dans une prochaine publication on définira la cochaîne différence, et l'on montrera que tous les théorèmes classiques de cette théorie sont valables pour les fibrés au sens de Kan.

1. *Groupes d'homotopie.* — On désigne par $\dot{\Delta}^n$ (resp. $\ddot{\Delta}^n$) le $(n-1)$-squelette [resp. $(n-2)$] du complexe $\Delta^n$, par O le sommet $d_1 \ldots d_n \delta^n$, par I le complexe $\Delta^1$ [pour ces notations *voir* (2)]. Soit X un complexe satisfaisant à la condition d'extension de Kan, et $e \in X_0$. Soit $\pi'_n(X, e)$ l'ensemble des classes d'équivalences entre applications $(\dot{\Delta}^{n+1}, o) \to (X, e)$ pour la relation $f \sim g$ si $f$ et $g$ sont homotopes par une homotopie $k$ : $(I \times \dot{\Delta}^{n+1}, I \times o) \to (X, e)$. L'homotopie $\Omega_{n+1} : I \times \Delta^{n+1} \to \Delta^{n+1}$ du lemme 4 de (2) induit une homotopie $\Omega_{n+1} : I \times \Lambda^0 \to \Lambda^0$ où $\Lambda^0$ est le sous complexe de $\dot{\Delta}^{n+1}$ engendré par les faces $d_i \delta^{n+1}$ avec $i > o$. Si $f$ est une application $(\dot{\Delta}^{n+1}, o) \to (X, e)$, il existe d'après le théorème d'extension des homotopies une homotopie $k : (I \times \dot{\Delta}^{n+1}, I \times o) \to (X, e)$ prolongeant $f$ et $f \circ \Omega_{n+1} : I \times \Lambda^0 \to X$. On pose $\mathcal{F} = k(d_1 \delta^1, \,) : (\dot{\Delta}^{n+1}, \Lambda^0) \to (X, e)$, et l'on a $f \sim \mathcal{F}$. Mais $\mathcal{F} \circ \widetilde{d_0 \delta^{n+1}} : (\Delta^n, \dot{\Delta}^n) \to (X, e)$ est un représentant d'un élément $\bar{f}$ du groupe $\pi_n(X, e)$ [*cf.* (1)].

Théorème 1.1. — *L'application $f \to \bar{f}$ passe au quotient par $\sim$ et induit une bijection naturelle $\pi'_n(X, e) \to \pi_n(X, e)$.*

La bijection naturelle précédente permet d'identifier $\pi'_n$ et $\pi_n$, $\pi'_n$ étant muni de la structure de groupe induite par celle de $\pi_n$.

Proposition 1.2. — *Soient $\Phi : \ddot{\Delta}^{n+2} \to X$ une application telle que* $\Phi(d_2 \ldots d_{n+2} \delta^{n+2}) = s_0 e$,

$$\Phi_i = \Phi \circ \widetilde{d_i \delta^{n+2}} : (\dot{\Delta}^{n+2}, o) \to (X, e) \qquad (i = o, \ldots, n+2)$$

*et $\overline{\Phi}_i$ la classe d'équivalence de $\Phi_i$, on a*

$$\sum_{i=0}^{n+2} (-1)^i \overline{\Phi}_i = o.$$

2. *Système local de l'homotopie de la fibre attaché à une section sur le* 1*-squelette.* — Soit $p : E \to B$ un fibré (au sens de Kan). Si $b \in B_0$ on désignera par $F_b$ la fibre au-dessus de B.

2.o. Soient $p : E \to \Delta^1$ un fibré, $g$ une section; on écrit 1 au lieu de $d_0 \delta^1$, et l'on désigne par S le complexe engendré par $g \delta^1$, par $\mu$ l'application $I \times (F_0 \cup S) \to E$ telle que $\mu(\alpha, x) = x$, $\mu(\alpha, \varphi g \delta^1) = g \Omega_1(\alpha, \varphi \delta^1)$

($\alpha \in I$, $x \in F_0$, $\varphi$ suite de $d_i$ et $s_j$). Il existe alors une homotopie $k : I \times E \to E$ telle que : (i) $p \circ k = \Omega_1$; (ii) $k(1, \ ) =$ identité; (iii) $k \mid I \times (F_0 \cup S) = \mu$.

2.1. Si $p : E \to B$ est un fibré, $g$ une section sur $B^1$, $\rho \in B_1$, $x_0 = d_1 \rho$, $x_1 = d_0 \rho$, on appelle $P : \tilde{\rho}^\star E \to \Delta^1$ le fibré induit par $\tilde{\rho} : \Delta^1 \to B$, Q l'application canonique $\tilde{\rho}^\star E \to E$, $\tilde{g}$ la section induite par $g$, $k$ une homotopie associée à $\tilde{g}$ par le procédé de 2.0, $i_1$ l'injection canonique $F_{x_1} \to \tilde{\rho}^\star E$. Alors $Q \circ (k(0, \ ) \mid F_1) \circ i_1 : (F_{x_1}, g(x_1)) \to (F_{x_0}, g(x_0))$ induit un homomorphisme

$$\bar{\rho} : \ \pi_n(F_{x_1}, g(x_1)) \to \pi_n(F_{x_0}, g(x_0))$$

indépendant de l'homotopie particulière $k$ qu'on a choisie satisfaisant à (i), (ii) et (iii).

THÉORÈME 2.2. — *Le système $\mathcal{F}_n(g)$ qui à $b \in B_0$ associe $\pi_n(F_b, g(b))$ et à $\rho \in B^1$ associe l'homomorphisme $\bar{\rho}$ est un système local.*

En particulier si X est un complexe satisfaisant à la condition d'extension de Kan, et si $x \in X_1$, $\sigma \in X_2$ on a :

THÉORÈME 2.3. — *$x$ induit un isomorphisme $\bar{x} : \pi_n(X, d_0 x) \to \pi_n(X, d_1 x)$ qui ne dépend que de la classe d'homotopie de $x$; de plus $\overline{d_1 \sigma} = \overline{d_2 \sigma} \circ \overline{d_0 \sigma}$.*

3. *L'obstruction à la construction d'une section.* — Soit $g$ une section sur le $n$-squelette du fibré $p : E \to B$, $x \in B_{n+1}$, $x \notin B^n$. On pose

$$\Phi = \tilde{x} \circ \Omega_{n+1} : I \times \dot{\Delta}^{n+1} \to B.$$

Il existe une homotopie $k : I \times \dot{\Delta}^{n+1} \to E$ telle que : (i) $p \circ k = \Phi$; (ii) $k(1, \alpha) = g(\tilde{x}\alpha)$; (iii) $k(\beta, 0) = s_0^m g(x_0)$ $(\alpha \in \dot{\Delta}^{n+1}, \beta \in I_m, x_0 = d_1 \dots d_{n+1} x)$.

On désigne par $c^{n+1}(g)\,x$ la classe d'homotopie de

$$k(d_1 \delta^1, \ ) : (\dot{\Delta}^{n+1}, 0) \to (F_{x_0}, g(x_0));$$

cette classe est indépendante de l'homotopie particulière $k$ qu'on choisie satisfaisant à (i), (ii) et (iii). Le théorème 1.1 permet donc d'énoncer :

PROPOSITION 3.1 : *$c^{n+1}(g)$ est une cochaîne de $C^{n+1}(B, \mathcal{F}_n(g))$.*

On a :

PROPOSITION 3.2 : *$c^{n+1}(g) = 0$ si et seulement si $g$ est prolongeable à $B^{n+1}$.*

PROPOSITION 3.3 : *$c^{n+1}(g)$ est un cocycle* [c'est une application immédiate de 1.2).

Soient $f : B' \to B$ une application, $P : f^\star E \to B'$ le fibré induit par $f$, $\tilde{g}$ la section sur $B'^n$ induite par $g$; $f$ induit une application $f^\star$ :

$$C^{n+1}(B, \mathcal{F}_n(g)) \to C^{n+1}(B', \mathcal{F}_n(\tilde{g})),$$

PROPOSITION 3.4 : $f^\star c^{n+1}(g) = c^{n+1}(\tilde{g})$.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) J. C. MOORE, *Semi simplicial complexes and Postnikov Systems* (Lecture Notes, Princeton).

(2) M. ZISMAN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 762.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fonctions factorielles d'Étienne Halphen.* Note (*) de M. **Jean Lavoine**, transmise par M. Georges Darmois.

Cette Note continue la précédente ([1]).

9. *Expression de* ef ($\nu$; $2x$) *sous forme de primitive généralisée.* — Rappelons les distributions $Y_\nu$ de M. Laurent Schwartz ([1]), ([2]) :

$$Y_\nu = \mathrm{Pf}\, Y(x)\,\frac{x^{\nu-1}}{\Gamma(\nu)} \quad (\nu = -n), \qquad Y_{-n} = \delta^{(n)}(x) \quad (n = 0, 1, 2, 3, \ldots)$$

$\delta^{(n)}(x)$ désigne la distribution de Dirac et ses dérivées, Y ($x$) la fonction échelon de Heaviside; le symbole Pf rappelle qu'il s'agit d'une pseudofonction si $\mathrm{Re}\,\nu \leq 0$; il est inutile si $\mathrm{Re}\,\nu > 0$.

Si l'on indique par $\star$ le produit de convolution (ou composition), $Y_\nu \star Y_{\nu'} = Y_{\nu+\nu'}$ et

$$(9) \qquad Y_{-n} \star g(x) = g^{(n)}(x),$$

$$(9') \qquad Y_\nu \star g(x) = \mathrm{Pf}\int_0^\infty \frac{u^{\nu-1}}{\Gamma(\nu)}\, g(x-u)\, du \qquad (\nu \neq -n),$$

$g(x)$ étant une fonction continue à *décroissance* exponentielle lorsque $x \to -\infty$ (Pf a le même sens qu'en 2).

Alors $Y_{-\nu'} \star g(x) = (d^{\nu'}/dx^{\nu'})\, g(x)$ ou $I^{-\nu'} g(x)$, $\mathrm{Re}\,\nu' > 0$, est la *dérivée* d'ordre $\nu'$. $Y_\nu \star g(x) = I^\nu g(x)$, $\mathrm{Re}\,\nu \geq 0$ est la *primitive* d'ordre $\nu$ [et $I^\nu g(x) \to 0$ exponentiellement quand $x \to -\infty$].

Cela rappelé, revenons aux exponentielles-factorielles.

Si $\nu \neq -n$, on a, d'après (2),

$$\frac{1}{2\Gamma(\nu)}\,\mathrm{ef}(\nu;\, 2x) = \frac{1}{\Gamma(\nu)}\, e^{x^2}\, \mathrm{Pf}\int_0^\infty e^{-(u^2-2xu+x^2)}\, u^{\nu-1}\, du$$
$$= e^{x^2}\, \mathrm{Pf}\int_0^\infty \frac{u^{\nu-1}}{\Gamma(\nu)}\, e^{-(x-u)^2}\, du = e^{x^2}\, Y_\nu \star e^{-x^2},$$

donc

$$\frac{1}{2\Gamma(\nu)}\,\mathrm{ef}(\nu;\, 2x) = e^{x^2}\, I^\nu\, e^{-x^2} \qquad \text{si } \mathrm{Re}\,\nu \geq 0;$$
$$\frac{1}{2\Gamma(-\nu')}\,\mathrm{ef}(-\nu';\, 2x) = e^{x^2}\,\frac{d^{\nu'}}{dx^{\nu'}}\, e^{-x^2} \qquad \text{si } \mathrm{Re}\,\nu' > 0,\ \nu' \neq n.$$

En joignant ces formules à $d^\alpha/dx^\alpha$ ef ($\nu$; $x$) = ef ($\nu + \alpha$; $x$) on aboutit à

$$\frac{d^\alpha}{dx^\alpha}\,\frac{\Gamma(\nu)}{2^\nu}\, e^{\frac{x^2}{4}}\, I^\nu\, e^{-\frac{x^2}{4}} = \frac{\Gamma(\nu+\alpha)}{2^{\nu+\alpha}}\, e^{\frac{x^2}{4}}\, I^{\nu+\alpha}\, e^{-\frac{x^2}{4}}$$

d'une curieuse symétrie, où $\mathrm{Re}\,\alpha \geq 0$, $\nu \neq -n$, $\nu + \alpha \neq -n$; $I^{-\gamma} = d^\gamma/dx^\gamma$ si $\mathrm{Re}\,\gamma > 0$.

10. *Généralisation des fonctions d'Hermite et de Weber.* — Quel que soit $\nu$, la fonction

$$(10) \qquad y_\nu(x) = e^{x^2}\, Y_\nu \star e^{-x^2} = e^{x^2}\, I_\nu\, e^{-x^2}$$

est la solution de l'équation d'Hermite

(10′) $$y'' - 2xy' - 2\nu y = 0,$$

telle que

(10)″ $$y_\nu(0) = \frac{2^{-\nu}\sqrt{\pi}}{\Gamma\left(\frac{\nu+1}{2}\right)}, \qquad y'_\nu(0) = \frac{2^{1-\nu}\sqrt{\pi}}{\Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right)}.$$

D'abord pour $\nu = -n$, (10) donne les polynomes d'Hermite :

$$(-1)^n \mathrm{He}^*_n(x) = e^{x^2}\frac{d^n}{dx^n}e^{-x^2} \qquad (n = 0, 1, 2, 3, \ldots).$$

Et (10″) est vérifié car

$$\mathrm{He}^*_{2n}(0) = (-1)^n\frac{(2n)!}{n!} = (-2)^n.1.3.5\ldots(2n-1),$$

$$\mathrm{He}^*_{2n+1}(0) = 0, \qquad \mathrm{He}^{*\prime}_n(0) = n\,\mathrm{He}^*_{n-1}(0).$$

Ensuite pour $\nu = -n$, (10) donne, d'après 9, $y_\nu(x) = \mathrm{ef}(\nu;\, 2x)/2\Gamma(\nu)$ qui, d'après (5″), est bien solution de (10′) vérifiant (10″) car, d'après (1),

$$y_\nu(0) = \frac{\Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right)}{2\Gamma(\nu)} \qquad \text{et} \qquad y'_\nu(0) = \frac{\Gamma\left(\frac{\nu+1}{2}\right)}{\Gamma(\nu)}.$$

$y_\nu(x)$ et $\mathrm{ef}(\nu;\, 2x)$ constituent donc une généralisation des polynomes d'Hermite.

On sait d'ailleurs que, $D_\nu(x)$ désignant la fonction de Weber (ou du cylindre parabolique), $2^{-\nu/2}\; e^{x^2/2}\; D_{-\nu}(-x\sqrt{2})$ vérifie (10′) et (10). Donc

$$e^{\frac{x^2}{4}} D_{-\nu}(x) = \frac{2^{\frac{\nu}{2}}}{2\Gamma(\nu)}\mathrm{ef}(\nu;\, -x\sqrt{2}) \qquad (\nu \neq -n).$$

Moyennant la représentation intégrale (2), on retrouve la formule connue

$$e^{\frac{x^2}{4}} D_{-\nu}(x) = \frac{1}{\Gamma(\nu)}\int_0^\infty e^{-xt-\frac{t^2}{2}} t^{\nu-1}\,dt \qquad (\mathrm{Re}\,\nu > 0).$$

11. *Sinus et cosinus factoriels.* — On peut écrire $\mathrm{ef}(\nu;\, x)$ comme la somme d'une fonction paire et d'une fonction impaire $\mathrm{ef}(\nu; x) = \mathrm{Cf}(\nu; x) + \mathrm{Sf}(\nu; x)$. soit, avec les mêmes notations qu'en 1 et 2,

(11) $$\mathrm{Cf}(\nu;\, x) = \sum_{j=0}^{\infty} C_{2j}(\nu)\frac{x^{2j}}{(2j)!} = \mathrm{Pf}\int_0^\infty e^{-t^2}t^{\nu-1}\,\mathrm{ch}\,xt\,dt,$$

(11′) $$\mathrm{Sf}(\nu;\, x) = \sum_{j=0}^{\infty} C_{2j+1}(\nu)\frac{x^{2j+1}}{(2j+1)!} = \mathrm{Pf}\int_0^\infty e^{-t^2}t^{\nu-1}\,\mathrm{sh}\,xt\,dt.$$

On en déduit pour les dérivées les relations suivantes :

(11″) $$\frac{d}{dx}\mathrm{Cf}(\nu;\, x) = \mathrm{Sf}(\nu+1;\, x), \qquad \frac{d}{dx}\mathrm{Sf}(\nu;\, x) = \mathrm{Cf}(\nu+1;\, x).$$

On obtient aussi des relations de récurrences analogues à celles de 5. Par exemple,

$$\mathrm{Cf}(\nu;x)=\frac{x}{2}\mathrm{Sf}(\nu-1;x)+\frac{\nu-2}{2}\mathrm{Cf}(\nu-2;x)\qquad(\nu\neq-2n+2),$$

$$\mathrm{Cf}(-2m;x)=\frac{x}{2}\mathrm{Sf}(-2m-1;x)-(m+1)\,\mathrm{Cf}(-2m-2;x)$$
$$+\frac{1}{(2m+2)!}\mathrm{He}^{*}_{2m+2}\left(\frac{x}{2}\right)\qquad(m=n-1).$$

(11′) et (11″) justifient pour Sf et Cf les appellations de *sinus* et *cosinus factoriels*; mais il est d'autres raisons.

Si $\nu\neq 0,-1,-2,-3,\ldots$, on peut écrire

$$\mathrm{Cf}(\nu;x)=\Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right)\mathrm{cf}(\nu;x),\qquad \mathrm{Sf}(\nu;x)=\Gamma\left(\frac{\nu+1}{2}\right)\mathrm{sf}(\nu;x),$$

$$\mathrm{cf}(\nu;x)=\sum_{j=0}^{\infty}\left(\frac{\nu}{2}\right)_j\frac{x^{2j}}{(2j)!},\qquad \mathrm{sf}(\nu;x)=\sum_{j=0}^{\infty}\left(\frac{\nu+1}{2}\right)_j\frac{x^{2j+1}}{(2j+1)!}.$$

Ce sont, à la notation près, les fonctions étudiées par Étienne Halphen.

(A) $$\lim_{\alpha\to 0}\mathrm{cf}\left(\frac{2}{\alpha};x\sqrt{\alpha}\right)=\mathrm{ch}\,x;$$

(B) $$\lim_{\alpha\to 0}\frac{1}{\sqrt{\alpha}}\mathrm{sf}\left(\frac{2}{\alpha};x\sqrt{\alpha}\right)=\mathrm{sh}\,x.$$

Pour montrer (A), par exemple, on remarquera que, dès que $\alpha<1$,

$$|r_{J,\alpha}(x)|=\left|\sum_{J+1}^{\infty}\frac{x^{2j}\alpha^{j}}{(2j)!}\left(\frac{1}{\alpha}\right)_j\right|<\sum_{J+1}^{\infty}\frac{j!\,|x|^{2j}}{(2j)!}=\mathrm{R}_J(x)$$

et que

$$\lim_{\alpha\to 0}\mathrm{cf}\left(\frac{2}{\alpha};x\sqrt{\alpha}\right)=\sum_{j=0}^{J}\frac{x^{2j}}{(2j)!}+\lim_{\alpha\to 0}r_{J,\alpha}(x);$$

ce qui tend bien vers $\mathrm{ch}\,x$ quand $\mathrm{J}\to\infty$, $\mathrm{R}_J(x)$ étant le reste d'une série convergente.

(A) et (B) m'ont été indiquées, sans démonstration, par E. Halphen. Elles sont à compléter par

$$\lim_{\alpha\to 0}\frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{\alpha}\right)}\mathrm{ef}\left(\frac{2}{\alpha};x\sqrt{\alpha}\right)=e^{x}.$$

(*) Séance du 11 janvier 1960.

(1) L. Schwartz, *Théorie des distributions*, chap. VI.

(2) J. Lavoine, *Calcul symbolique des distributions*, chap. VI.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Saturation dans un espace normé.* Note (*) de M. **Henri Buchwalter**, présentée par M. Jean Leray.

On se propose de montrer comment la théorie de la saturation dans un espace normé E est liée à la théorie des multiplicateurs des « séries de Fourier » construites sur un sous-espace fortement fermé F du dual E′ de E.

Soient E un espace normé (non nécessairement complet), E′ son dual, tels qu'il existe dans E et E′ deux familles de vecteurs $(e_i)$, $(f_i)$, indexées par le même ensemble I (non nécessairement dénombrable) et vérifiant :

*a.* La famille $(e_i)_{i\in I}$ est totale dans E.

*b.* Les deux familles sont biorthogonales

$$\langle e_i, f_j \rangle = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq j, \\ 1 & \text{si } i = j. \end{cases}$$

*c.* Tout $x\in E$ tel que $\langle x, f_i \rangle = 0$, $\forall i \in I$ est nul.

On désigne par $P\subset E$ et $Q\subset E'$ les espaces de polynomes engendrés par chacune des deux familles. P est partout dense dans E. Lorsqu'on munit E′ de sa topologie forte (d'espace de Banach), Q a une adhérence $\overline{Q} = F$, qui est un sous-espace fortement fermé, donc complet, de E′. Soit F′ le dual de cet espace F. On voit facilement que

$$(1) \qquad E\subset F' \quad \text{et si } x\in E \quad \text{alors} \quad \|x\|_{F'} \leq \|x\|_E.$$

Nous ferons l'hypothèse supplémentaire suivante :

$$(2) \qquad \text{il existe } a > 0 \text{ tel que } \forall x\in E : \quad \|x\|_E \leq a\|x\|_{F'}.$$

*Exemples.* — 1. Si E est réflexif alors $F = E'$ et $E = F'$.

2. Si $E = \mathcal{C}(-\pi, +\pi)$ avec le système biorthogonal de Fourier

$$E' = \mathcal{C}'(-\pi, +\pi), \qquad F = L^1(-\pi, +\pi) \qquad \text{et} \qquad F' = L^\infty(-\pi, +\pi).$$

3. Si $E = L^1(-\pi, +\pi)$ avec le même système de Fourier, $E' = L^\infty$, $F = \mathcal{C}$ et $F' = \mathcal{C}'$.

Dans tous ces exemples l'hypothèse (2) est valable pour $a = 1$.

A chaque $x\in E$ ou associe sa série de Fourier : $x \sim \sum_i \langle x, f_i \rangle e_i$.

Un procédé de sommation Γ est défini par la donnée des constantes $\gamma_\omega^i$ telles que

$$\forall x\in E, \qquad \sum_i \gamma_\omega^i \langle x, f_i \rangle e_i \sim \Gamma_\omega(x) \in E.$$

La variable ω est réelle et décrit $R_+$ ou N. On étudie, lorsque $\omega \to +\infty$, le comportement, pour tout $x\in E$, de $\| x - \Gamma_\omega(x) \|$.

Nous supposerons encore :

(H) $\left\{\begin{array}{l}\text{Il existe une fonction } \rho(\omega) > 0, \text{ tendant vers zéro quand } \omega \text{ tend vers l'infini,} \\ \quad \text{et une famille } (\lambda_i) \text{ de constantes telles que} \\ \lim\limits_{\omega \to +\infty} \dfrac{1-\gamma_\omega^i}{\rho(\omega)} = \lambda_i \neq 0, \qquad \forall i \text{ fixé} \in \mathrm{I}.\end{array}\right.$

On obtient alors :

THÉORÈME 1 :

$$\| x - \Gamma_\omega(x) \| = o[\rho(\omega)] \Rightarrow x = 0.$$

L'ensemble des $x \in \mathrm{E}$ tels que $\| x - \Gamma_\omega(x) \| = \mathrm{O}[\rho(\omega)]$ est, par définition, la classe de saturation $\Sigma(\Gamma)$ du procédé $\Gamma$.

Posant $\mathrm{X}_\omega = [x - \Gamma_\omega(x)]/[\rho(\omega)]$, on a

$$x \in \Sigma(\Gamma) \Leftrightarrow \| \mathrm{X}_\omega \| = \mathrm{O}(1).$$

THÉORÈME 2. — *Pour tout* $x \in \Sigma(\Gamma)$, $\mathrm{X}_\omega$ *converge faiblement dans* $\mathrm{F}'$, *quand* $\omega \to +\infty$, *vers l'élément* $\mathrm{X} \in \mathrm{F}'$ *défini par* $\langle \mathrm{X}, f_i \rangle = \lambda_i \langle x, f_i \rangle$.

En effet, d'après (1), l'ensemble des $(\mathrm{X}_\omega)$ est fortement borné dans $\mathrm{F}'$ et converge simplement, d'après (H), sur le sous-espace Q partout dense de F. Donc $\mathrm{X}_\omega$ converge faiblement dans $\mathrm{F}'$ vers $\mathrm{X} \in \mathrm{F}'$ et

$$\langle \mathrm{X}, f_i \rangle = \lim \langle \mathrm{X}_\omega, f_i \rangle = \lambda_i \langle x, f_i \rangle.$$

Réciproquement, supposons que, étant donné $x \in \mathrm{E}$, il existe $\mathrm{X} \in \mathrm{F}'$ tel que, pour tout $i \in \mathrm{I}$, $\lambda_i \langle x, f_i \rangle = \langle \mathrm{X}, f_i \rangle$. Si l'on pose

$$\delta_\omega^i = \frac{1-\gamma_\omega^i}{\lambda_i \rho(\omega)}$$

alors pour tout $q = \Sigma \langle e_i, q \rangle f_i \in \mathrm{Q}$ on a

(3) $\qquad \langle \mathrm{X}_\omega, q \rangle = \langle \mathrm{X}, \Delta_\omega(q) \rangle, \qquad$ où $\Delta_\omega(q) = \sum \delta_\omega^i \langle e_i, q \rangle f_i \in \mathrm{Q}.$

On dira que la famille $(\delta_\omega^i)_{i \in \mathrm{I}}$ est uniformément de type (F, F) si

(4) $\qquad \| \Delta_\omega(q) \|_{\mathrm{F}} \leq \mathrm{A} \| q \|_{\mathrm{F}} \qquad$ où A est indépendant de $\omega$ et $q \in \mathrm{Q}$.

Il en résulte alors que $(\delta_\omega^i)$ définit un procédé de sommation $\Delta$ sur F. Mais aussi :

THÉORÈME 3. — *Si la famille* $(\delta_\omega^i)$ *est uniformément de type* (F, F), *la classe de saturation* $\Sigma(\Gamma)$ *du procédé* $\Gamma$ *est exactement la variété linéaire des* $x \in \mathrm{E}$ *tels que*

$$\sum_i \lambda_i \langle x, f_i \rangle e_i \sim \mathrm{X} \in \mathrm{F}'.$$

Il suffit, pour le voir, d'utiliser (2).

*Remarques.* — 1. Si (2) n'est pas vérifiée, les résultats des trois théorèmes restent vrais dans l'espace $\mathrm{E}_{\mathrm{F}'}$, obtenu en munissant E de la norme de $\mathrm{F}'$.

2. Lorsque la suite $(\lambda_i^{-1})$ est de type (E, E) on peut montrer que (4) est nécessaire pour la conclusion du théorème 3.

*Applications.* — 1. Si E est préhilbertien, soit $\hat{E}$ son complété. Alors pour une base orthonormale, $F = E' = \hat{E}$ et $F' = \hat{E}$. La condition (4) se réduit à

$$(4^*) \qquad \sup_{i,\omega} |\delta^i_\omega| < +\infty.$$

2. *Procédés de Riemann* $R_r$ :

$$\gamma_h^k = \left(\frac{\sin kh}{kh}\right)^r \qquad (r \text{ entier} \geqq 1,\ h \to +0).$$

Corollaire 1. — *Le procédé de Riemann* $R_r$, *appliqué aux séries de Fourier, se sature exactement dans la classe des fonctions* $x$ *telles que*

$$\begin{array}{lll} x'' \in L^p & \text{si } E = L^p & (1 < p < +\infty), \\ x'' \in \mathcal{C}' \ (\text{ou } x' \in VB) & \text{si } E = L^1, & \\ x'' \in L^\infty \ (\text{ou } x' \in \text{Lip } 1) & \text{si } E = \mathcal{C}. & \end{array}$$

3. *Procédé de Riesz* $\Lambda$ :

$$\gamma_n^k = 1 - \frac{\lambda_k}{\lambda_n} \quad \text{si } k \leqq n; \qquad \gamma_n^k = 0 \quad \text{si } k \geqq n.$$

Corollaire 2. — *Si* $\lambda_k \leqq \lambda_{k+1} \to +\infty$, *le procédé de Riesz* $\Lambda$ *se sature, pour les séries de Fourier des espaces* $L^p$ $(1 < p < +\infty)$, *dans la classe des fonctions* $x \sim (a_0/2) + \sum_1^{+\infty} (a_k \cos kt + b_k \sin kt)$ telles que

$$\sum_1^{+\infty} \lambda_k (a_k \cos kt + b_k \sin kt) \sim X \in L^p.$$

4. *Procédé de Nörlund* N. — Il est défini par une suite $(p_n)$ avec $p_n > 0$, $p_n \sim p_{n+1}$, $(p_n/P_n) \to 0$, si $n \to +\infty$, où $P_n = p_0 + p_1 + \ldots + p_n$. On pose $\gamma_n^k = P_{n-k}/P_n$ si $k \leqq n$, $\gamma_n^k = 0$ si $k > n$.

Corollaire 3. — *Si* $p_{n+1} \geqq p_n$ *ou si* $p_{n+1} \leqq p_n$ et $P_n = O(np_n)$, *le procédé de Nörlund, pour les séries de Fourier des espaces* $L^p (1 < p < +\infty)$ *a même classe de saturation que le procédé de Césaro* (C, 1) :

$$x \in \Sigma(N), \iff \bar{x}' \in L^p \quad \text{où } \bar{x} \text{ est la fonction conjuguée de } x.$$

(*) Séance du 18 janvier 1960.

GÉOMÉTRIE. — *Théorie de Hodge-de Rham en métrique de signature quelconque.* Note (*) de M. **André Avez**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous démontrons pour les variétés de G. de Rham (1) un théorème qui généralise le théorème H de Hodge (2). Nous donnons ensuite des applications aux variétés à tenseur de Ricci nul.

1. Lemme. — *Sur une variété de G. de Rham, close et orientable, une p-forme harmonique $\varpi$, orthogonale à toutes les p-formes harmoniques, est nulle.*

Puisque la variété est de G. de Rham on peut associer à toute $p$-forme $\varphi$ une $(p-1)$-forme $\alpha$, une $(p+1)$-forme $\beta$ et une $p$-forme $\gamma$ telles que $\varphi = d\alpha + \delta\beta + \gamma$, $d\gamma = \delta\gamma = 0$. Puisque $\varpi$ est harmonique, d'après la Note 1, $d\varpi = \delta\varpi = 0$, donc $\langle d\alpha, \varpi\rangle = \langle\delta\beta, \varpi\rangle = 0$. Par hypothèse $\langle\gamma, \varpi\rangle = 0$, ainsi $\langle\varphi, \varpi\rangle = 0$. Comme $\varphi$ est arbitraire, le raisonnement standard du lemme de la Note 1 entraîne $\varpi = 0$.

Théorème 1. — *Plaçons-nous sur une variété $V_n$ de G. de Rham close et orientable. Soient u et $\varphi$ deux constantes non nulles, $\beta$ une p-forme donnée. Pour que l'équation $u\,d\delta X + \varphi\,\delta dX = \beta$ soit résoluble, il faut et il suffit que $\beta$ soit orthogonale à toutes les p-formes harmoniques $\gamma$.*

C'est nécessaire car

$$\langle\beta, \gamma\rangle = u\langle d\delta X, \gamma\rangle + \varphi\langle\delta\, dX, \gamma\rangle = u\langle\delta X, \delta\gamma\rangle + \varphi\langle dX, d\gamma\rangle = 0.$$

Montrons que c'est suffisant. Puisque $V_n$ est de G. de Rham on peut trouver une $(p-1)$-forme $\alpha$, une $(p+1)$-forme $\eta$, une $p$-forme $\sigma$ telles que $\beta = d\alpha + \delta\eta + \sigma$, $d\sigma = \delta\sigma = 0$.

Mais $d\alpha$, $\delta\eta$, $\beta$ sont orthogonales à toutes les formes harmoniques, il en est donc de même pour $\sigma$ et, d'après le lemme, $\sigma = 0$. Tout revient donc à résoudre $u\,d\delta X + \varphi\,\delta dX = d\alpha + \delta\eta$. L'unicité de la décomposition de Hodge, démontrée dans la Note 1, entraîne $u\,d\delta X = d\alpha$, $\varphi\,\delta dX = \delta\eta$. Puisque $V_n$ est de G. de Rham on peut supposer, en remplaçant $\alpha$ par sa composante cohomologue à zéro et $\eta$ par sa composante homologue à zéro, que $\alpha$ est cohomologue à zéro et $\eta$ homologue à zéro. Il suffit donc de savoir résoudre

$$u\,\delta X = \alpha, \qquad \varphi\, dX = \eta. \tag{1}$$

Comme $\alpha$ est cohomologue à zéro, $u\delta X = \alpha$ a une solution $X_1$. Posons $X = X_1 + \delta Y$, Y étant à déterminer, (1) équivaut à $\varphi\, d(X_1 + \delta Y) = \eta$, soit $d\delta Y = (\eta/\varphi) - dX_1$. Comme $\eta/\varphi$ est homologue à zéro $dZ = \eta/\varphi - dX_1$ a une solution Z; si $\delta Y$ est la composante cohomologue à zéro de Z, on a bien $d\delta Y = \eta/\varphi - dX_1$.

Corollaire (théorème H de Hodge). — *Pour que, dans les mêmes condi-*

*tions*, $d\delta X + \delta dX = \beta$ *soit résoluble, il faut et il suffit que* $\beta$ *soit orthogonale à toutes les p-formes harmoniques.*

2. Applications. — Théorème 2. — *Sur une variété* $V_n$ *de G. de Rham close et orientable à tenseur de Ricci nul, toute* 1*-forme* $\xi$ *définissant une transformation infinitésimale conforme est à dérivée covariante nulle* ([3]).

On a, avec M. Lichnerowicz ([3]),

$$\Delta\xi + \left(1 - \frac{2}{n}\right) d\delta\xi = Q\xi.$$

Or, $R_{\alpha\beta} = 0$, donc

$$\delta d\xi + 2\left(1 - \frac{2}{n}\right) d\delta\xi = 0.$$

Le théorème 4 de la Note 1 entraîne $\delta\xi = d\xi = 0$. Puisque $\delta\xi = 0$, $\xi$ définit une isométrie, et puisque $d\xi = 0$, $\nabla_\alpha \xi_\beta = 0$.

Théorème 3. — *Si* $V_{2n}$ *est une variété pseudo-kählérienne de G. de Rham close et orientable à tenseur de Ricci nul, son premier nombre de Betti est égal au nombre de champs indépendants de vecteurs parallèles.*

Soit $F_\alpha{}^\gamma$ le tenseur qui définit l'opérateur presque-complexe. Tout tenseur symétrique $T_{\alpha\beta}$ peut s'écrire $T_{\alpha\beta} = F_\alpha{}^\gamma A_{\gamma\beta}$, où $A_{\gamma\beta}$ est associé à une 2-forme (*cf.* Lichnerowicz, *loc. cit.*, p. 142). Or $V_{2n}$ est de G. de Rham, il existe donc une 1-forme $\varphi_\alpha$ et une 2-forme $s_{\alpha\beta}$ telles que

$$A_{\gamma\beta} = \nabla_\gamma \varphi_\beta - \nabla_\beta \varphi_\gamma + s_{\gamma\beta}, \qquad \nabla^\beta s_{\gamma\beta} = 0.$$

Compte tenu de $\nabla_\sigma F_\alpha{}^\gamma = 0$, on tire

$$(2) \qquad T_{\alpha\beta} = F_\alpha{}^\gamma \nabla_\gamma \varphi_\beta - \nabla_\beta (F_\alpha{}^\gamma \varphi_\gamma) + F_\alpha{}^\gamma s_{\gamma\beta}, \qquad \nabla^\beta [F_\alpha{}^\gamma s_{\gamma\beta}] = 0.$$

Ceci posé, supposons $B_1 \neq 0$. Il existe d'après de Rham, $B_1$ 1-formes fermées linéairement indépendantes (modulo une forme homologue à zéro). Soit $\psi_\alpha$ l'une d'elles. Puisque $V_{2n}$ est de G. de Rham, l'équation $\Delta_2 U = \nabla^\alpha \psi_\alpha$, où U est une fonction sur $V_{2n}$, admet une solution d'après le théorème 1. En remplaçant $\psi_\alpha$ par $\psi_\alpha - \partial_\alpha U$ on peut donc supposer $\psi_\alpha$ fermé et cofermé.

Évaluons $\int_{V_{2n}} \nabla^\beta \psi^\alpha T_{\alpha\beta}\, dv$. D'après (2) on a

$$(3) \qquad \int_{V_{2n}} \nabla^\beta \psi^\alpha F_\alpha{}^\gamma s_{\gamma\beta}\, dv = -\int_{V_{2n}} \psi^\alpha \nabla^\beta [F_\alpha{}^\gamma s_{\gamma\beta}]\, dv = 0.$$

Comme $R_{\alpha\beta} = 0$, $\nabla_\alpha \psi^\alpha = 0$, la relation

$$R_{\alpha\beta}\psi^\beta = \nabla_\beta \nabla_\alpha \psi^\beta - \nabla_\alpha \nabla_\beta \psi^\beta \qquad \text{donne} \quad \nabla_\beta \nabla_\alpha \psi^\beta = 0,$$

d'où

$$(3) \qquad \int_{V_{2n}} \nabla^\alpha \psi^\beta \nabla_\beta [F_\alpha{}^\gamma \varphi_\gamma]\, dv = -\int_{V_{2n}} \nabla_\beta \nabla^\alpha \psi^\beta F_\alpha{}^\gamma \varphi_\gamma\, dv = 0.$$

Remarquons que, puisque $\psi^\alpha$ est harmonique et $F_\alpha{}^\gamma$ à dérivée covariante

nulle, $F_{\alpha}{}^{\gamma}\psi^{\alpha}$ est cofermé. Par suite, $R_{\alpha\beta} = 0$ entraîne $\nabla_{\gamma}\nabla^{\beta}[\psi^{\alpha} F_{\alpha}{}^{\gamma}] = 0$, d'où

$$(5)\quad \int_{V_{2n}} \nabla^{\beta}\psi^{\alpha} F_{\alpha}{}^{\gamma}\nabla_{\gamma}\varphi_{\beta}\, dv = \int_{V_{2n}} \nabla^{\beta}(\psi^{\alpha} F_{\alpha}{}^{\gamma})\nabla_{\gamma}\varphi_{\beta}\, dv = -\int_{V_{2n}} \nabla_{\gamma}\nabla^{\beta}(\psi^{\alpha} F_{\alpha}{}^{\gamma})\varphi_{\beta}\, dv = 0.$$

D'après (1), (2), (3), (4), on tire $\int_{V_{2n}} \nabla^{\alpha}\psi^{\beta} T_{\alpha\beta}\, dv = 0$. Comme $T_{\alpha\beta}$ est arbitraire un raisonnement classique entraîne $\nabla_{\alpha}\psi_{\beta} = 0$.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) Avez, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1441. En abrégé : Note 1.

(2) P. Bidal et G. de Rham, *Comm. Math. Helv.*, 19, 1946-1947.

(3) Lichnerowicz, *Géométrie des groupes de transformations*, Dunod, Paris.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les équations intégrales aléatoires de Fredholm à noyaux séparables.* Note (*) de M. **Albert T. Bharucha-Reid**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Dans une Note [1] antérieure, nous avons considéré l'équation intégrale aléatoire de Fredholm :

$$x(t, \omega) - \lambda \int_{D_\omega} K(t, u) x(u, \omega)\, dm(u) = y(t) \tag{1}$$

dans le cas où le noyau $K(t, u)$ est *séparable*, c'est-à-dire

$$K(t, u) = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i(t) \beta_i(u).$$

Dans ce cas l'équation

$$x(t, \omega) - \lambda \sum_{i=1}^{n} \alpha_i(t) \int_{D_\omega} \beta_i(u) x(u, \omega)\, dm(u) = y(t) \tag{2}$$

est équivalente au système suivant de $n$ équations linéaires algébriques aléatoires à $n$ inconnues :

$$\gamma_i(\omega) - \lambda \sum_{j=1}^{n} a_{i,j}(\omega) \gamma_i(\omega) = b_i(\omega) \qquad (i = 1, 2, \ldots, n). \tag{3}$$

où

$$\gamma_i(\omega) = \int_{D_\omega} \beta_i(u) x(u, \omega)\, dm(u) \qquad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

et

$$a_{i,j}(\omega) = \int_{D_\omega} \alpha_j(t) \beta_i(t)\, dm(t),$$
$$b_i(\omega) = \int_{D_\omega} \beta_i(t) y(t)\, am(t).$$

Pour les autres notations et définitions nous renvoyons à [1].

Dans cette Note nous utilisons la théorie des transformations contractions aléatoires [*voir* [2]] pour établir l'existence et l'unicité de la solution de l'équation (3), et en conséquence la solution de l'équation (2). Nous avons montré [3] qu'un point fixe existe pour l'opérateur aléatoire de Fredholm si $|\lambda| < 1/Mm(D_\omega)$, où $m(D_\omega)$ est la mesure (aléatoire) de Lebesgue, et M est une constante tel que $|K(t, u)| < M$.

Les équations (3) peuvent être considérées comme l'équation opérateur aléatoire

$$(I - \lambda A(\omega)) \gamma(\omega) = b(\omega) \tag{4}$$

dans l'espace euclidien $R_n$. Nous nous appuierons sur le lemme suivant :

LEMME. — *Considérons l'espace* $R_n$ *avec la fonction distance*

$$d(x, y) = \max\{|x_i - y_i|, i = 1, 2, \ldots, n\}.$$

*Alors l'opérateur matrice aléatoire* $A(\omega) = (a_{ij}(\omega))$ *est un opérateur contraction aléatoire si*

$$(5) \qquad |\lambda| < \frac{1}{\sum_{j=1}^{n} |a_{ij}(\omega)|} \qquad (i = 1, 2, \ldots, n).$$

Utilisant ce lemme et un théorème de Hanš (2), nous obtenons les deux théorèmes suivants :

THÉORÈME. — *Si* $(\Omega, \mathcal{A})$ *est un espace mesurable d'événements élémentaires, et si* $A(\omega)$ *satisfait la condition de contraction* (5); *alors pour tous* $\omega \in \Omega$ *il existe une variable aléatoire généralisée* $\tau(\omega)$, *une application de l'espace* $\Omega$ *dans l'espace* $R_n$, *qui est un point fixe d'opérateur matrice aléatoire* $A(\omega)$.

THÉORÈME. — *Considérons l'équation opérateur aléatoire* (4) *dans l'espace* $R_n$, *où* $b(\omega) = (b_1(\omega), \ldots, b_n(\omega))$ *est connu pour tous* $\omega \in \Omega$. Si $|\lambda| < 1 \Big/ \sum_{j=1}^{n} |a_{ij}(\omega)|$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$, *il existe une application de l'espace* $\Omega$ *en l'espace* $R_n$ *qui est une variable aléatoire généralisée et une solution de l'équation* (4).

Nous remarquons que la solution de l'équation (4) et, par conséquent, de l'équation (2), peut être obtenue par approximations successives, où la $k^{\text{ième}}$ approximation est

$$(6) \qquad \gamma_i^k(\omega) = \lambda \sum_{j=1}^{n} a_{ij}(\omega) \gamma_j^{k-1}(\omega) + b_i(\omega),$$

et où $\gamma_i^0(\omega)$ est une variable aléatoire généralisée arbitraire à valeurs dans l'espace $R_n$.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) A. T. BHARUCHA-REID, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 454.

(2) O. HANŠ, *Czechoslovak Math. J.*, 7, 1957, p. 154-158.

(3) *Transactions of the Second Prague Conference on Information Theory. Statistical Decision Functions, Random Processes* (1959), 1960.

(*Université d'Oregon, Eugene, Oregon, U. S. A.*)

THÉORIE DE L'INFORMATION. — *Identification d'une structure complexe dans une collection.* Note de M. **Marcel Locquin**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Comparaison de la structure recherchée avec sa complémentaire et détection globale de celle-ci grâce à l'uniformité du signal spatial résultant. Applications à la documentation : les eccetrons.

Pour détecter dans une collection une structure de type donné on dispose de procédés analytiques. Pour que l'opération soit économiquement acceptable il faut que le travail préalable ou simultané d'analyse soit d'un ordre de grandeur égal ou inférieur au travail proprement dit de recherche, de comparaison et de sélection. Or, la quantification symbolique de cette analyse croît, dans un espace à trois dimensions, comme le cube de ce qu'on peut appeler la complexité élémentaire. Ceci explique qu'une mémoire magnétique classique soit inadaptée, malgré son énorme capacité alphanumérique, à l'enregistrement indéfini et à la restitution finie des informations documentaires en croissance exponentielle dans le monde moderne.

Une généralisation du principe de compensation de Babinet permet l'économie de l'analyse et de sa quantification symbolique en détectant globalement une structure à $n$ dimensions de complexité quelconque par comparaison et compensation avec sa structure complémentaire. Si nous recherchons, par exemple, parmi une suite de graphismes : mots de langues différentes, formules chimiques développées, formules mathématiques, tableaux, courbes, etc. un graphisme de forme déterminée, à des fins possibles de recherche documentaire, nous ferons défiler cette suite, enregistrée, par exemple, photographiquement sur une « piste » négative, devant une « question » qui sera l'image photographique complémentaire, donc positive, du graphisme cherché.

Lorsque les deux graphismes : négatif et positif, complémentairement identiques seront en présence, et dans ce cas seulement, un flux lumineux global traversant l'ensemble sera uniforme; dans tous les autres cas l'uniformité ne sera pas réalisée. Ce signal d'uniformité peut être utilisé pour déclencher tout processus de sélection, d'asservissement, de conduite de programme, dans un ensemble d'opérations.

Cet exemple nous conduit à des généralisations très nombreuses dans leur diversité et leurs complexités, car : le flux traversant les deux structures complémentaires peut être électromagnétique ou corpusculaire; les images — au sens le plus large — utilisées pour « poser la question » peuvent être : photoniques, photochimiques, électroniques, magnétiques, thermiques, diélectriques, ioniques, acoustiques, etc. ou une combinaison de plusieurs d'entre elles.

Le procédé, dans sa généralité, consiste à faire moduler spatialement en superposition : un flux initialement homogène, par une image « négative » de la structure à identifier, et successivement, par chacune des structures « positives » de la collection; l'identification de la structure cherchée étant permise par le fait qu'elle est la seule de la collection à laquelle correspond un flux résultant homogène.

Nommons « eccetrons » — du latin *ecce* — les ensembles matériels permettant cette recherche.

La « photonique » comme l'électronique qu'ils utilisent est des plus simples puisque, par construction, l'opérateur cherchera toujours à réduire l'uniformité à un signal de zéro facilement utilisable, l'essentiel étant de pouvoir poser physiquement la question de façon simple.

Prenons quelques exemples autres que celui que nous avons déjà cité. La détection d'un faux dans une série vraie, celle du déplacement d'un détail dans un ensemble sera faite par comparaison avec une image photographique complémentaire de l'objet vrai dans le premier cas, de l'objet à l'instant initial dans le second. Il en sera de même pour le contrôle d'une pièce à la sortie d'une chaîne, le contrôle d'une déformation mécanique dans le temps, le contrôle d'un moule par rapport à la pièce moulée, etc.

Ce principe nous a conduit à la conception, puis la réalisation de dictionnaires, répertoires, annuaires automatiques, de machines à traduire en plusieurs langues simultanément, de contrôleurs de pièces usinées, d'équipements de programmation et surtout de machines pour la recherche documentaire automatique à « mémoire » indéfinie, grammaticale et polyglotte dont les performances vont de la plus simple : réponse à une question de trois mots sur 100 000 documents en 1 mn, à la plus complexe : réponse à une question de 20 000 mots sur un milliard de documents en 1 mn sans que l'encombrement spatial de la mémoire excède 1 $dm^3$ dans le premier cas et 1 $m^3$ dans le second.

L'utilisation de ces ensembles en transférant ce qu'on peut appeler la « capitalisation cérébrale » des informations dans des « mémoires » photoniques libère l'homme des servitudes bien connues qui sont à l'origine de toute recherche documentaire.

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Sur la théorie statistique de la turbulence.* Note (*) de M. **Stoitcho Pantchev**, présentée par M. Henri Villat.

Dans un travail (1), S. Chandrasekhar montre que la fonction suivante corrélative de l'espace et du temps

$$(1)\qquad G(r,\tau)=\overline{u_i(M,t)\,u_i(M',t')}$$

dans un cas de turbulence spatialement homogène et stationnaire vérifie l'équation

$$(2)\qquad \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial^2}{\partial\tau^2}-\nu^2 D_5^2\right)G=G\,\frac{\partial}{\partial r}D_5 G,$$

où

$$D_n=\frac{d^2}{dr^2}+\frac{n-1}{r}\,\frac{d}{dr};\qquad \tau=t'-t;\qquad r=\text{MM}'.$$

Ici nous montrerons comment la théorie de Chandrasekhar (1) peut être appliquée à l'étude de la turbulence dans un champ de température. Notre but est de déduire une équation pour la fonction corrélative de l'espace et de temps

$$(3)\qquad B_{TT}(r,\tau)=\overline{T(M,t)\,T(M',t')}.$$

Pour y arriver, on multiplie l'équation de la chaleur

$$(4)\qquad \frac{\partial T}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_j}u_j T=\varkappa\,\Delta T$$

par $T'=T(M',t')$ et l'on prend la moyenne

$$(5)\qquad \pm\frac{\partial}{\partial\tau}\overline{TT'}-\frac{\partial}{\partial r_j}\overline{u_j TT'}=\varkappa\Delta\,\overline{TT'}\qquad (r_\alpha=x'_\alpha-x_\alpha).$$

On peut présenter le moment statistique $\overline{u_j TT'}$ de la manière suivante : $\overline{u_j TT'}=A(r,\tau)r_j$. Alors, au lieu de (5), nous trouvons

$$(6)\qquad \left(\pm\frac{\partial}{\partial\tau}-\varkappa D_3\right)B_{TT}(r,\tau)=\left(r\frac{\partial}{\partial r}+3\right)A(r,\tau).$$

On multiplie de nouveau l'équation (4) par $u'_i T'$ et l'on prend la moyenne

$$(7)\qquad \pm\frac{\partial}{\partial\tau}\overline{TT'u'_i}-\frac{\partial}{\partial r_j}\overline{u_j TT'u'_i}=\varkappa\Delta\,\overline{TT'u'_i}.$$

On admet, comme cela est fait dans (2), que

$$(8)\qquad \overline{u_j TT'u'_i}=\overline{u_j T}.\overline{u'_i T'}+\overline{u_j T'}.\overline{u'_i T}+\overline{u'_i u_j}.\overline{TT'}.$$

Puisque $\overline{u'_\alpha T} = \overline{u_\alpha T'} \equiv 0$, on trouve

(9) $$\overline{u_j TT' u'_i} = B_{ij}(\vec{r}, \tau) B_{TT}(r, \tau),$$

où

(10) $$\begin{cases} B_{ij} = -\dfrac{1}{2r} G r_i r_j + \left(G + \dfrac{r}{2} G'\right)\delta_{ij}, \\ G = G(r, \tau); \qquad G' = \dfrac{\partial G}{\partial r}. \end{cases}$$

En remplaçant dans l'équation (7) l'expression $\overline{u_j TT' u'_i}$ exprimée par (9), on aura

(11) $$\left(\pm \frac{\partial}{\partial \tau} - \varkappa D_3\right) A(r, \tau) = -\frac{1}{r} G(r, \tau) B_{TT}(r, \tau).$$

Les équations (6) et (11) forment un système pour les deux fonctions $A(r, \tau)$ et $B_{TT}(r, \tau)$. La première de ces fonctions peut être facilement éliminée. On applique aux deux côtés de (6) l'opérateur $(\pm \partial/\partial\tau - \varkappa D_3)$. En utilisant l'identité

(12) $$\left(\pm \frac{\partial}{\partial \tau} - \varkappa D_3\right)\left(r \frac{\partial}{\partial r} + 3\right) A = \left(r \frac{\partial}{\partial r} + 3\right)\left(\pm \frac{\partial}{\partial \tau} - \varkappa D_3\right) A,$$

on obtient

(13) $$\left(\pm \frac{\partial}{\partial \tau} - \varkappa D_3\right)^2 B_{TT} = -\left(r \frac{\partial}{\partial r} + 3\right) \frac{G B_{TT}}{r}.$$

Les équations (13) et (2) forment un système à l'aide duquel on peut en principe, déterminer la fonction $B_{TT}(r, \tau)$. On peut donner à l'équation (13) la forme suivante plus commode

(14) $$\left(\pm \frac{\partial}{\partial \tau} - \varkappa D_3\right)^2 B_{TT} = -G D_3 B_{TT} - G' B'_{TT}.$$

Dans le cas limite où $\varkappa = 0$ on obtient

(15) $$\frac{\partial^2 B_{TT}}{\partial \tau^2} = -G D_3 B_{TT} - G' B'_{TT}.$$

Des résultats plus détaillés, ainsi que des solutions particulières de cette équation, seront donnés dans une autre publication.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

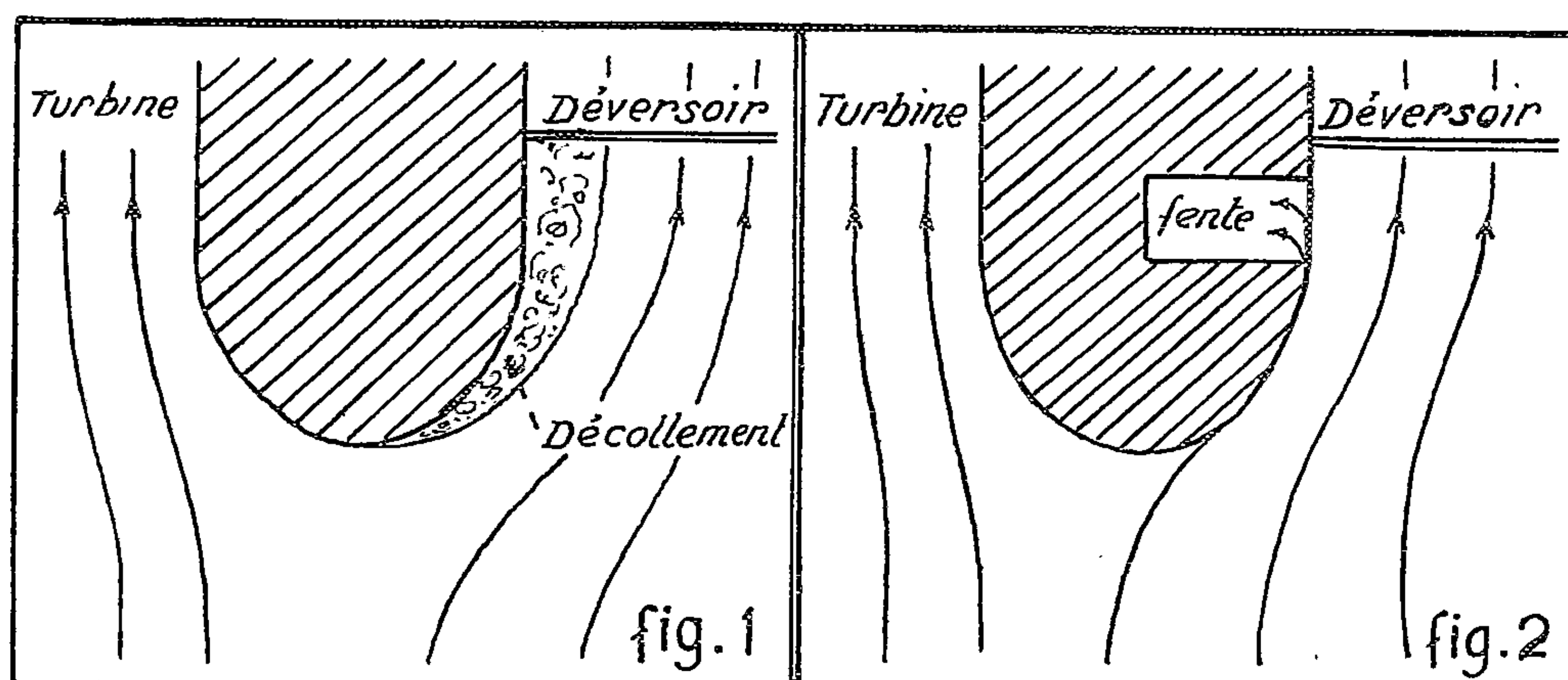
(1) S. CHANDRASEKHAR, *Proc. Roy. Soc.*, 229 A, 1955, p. 1.

(2) S. CHANDRASEKHAR, *Proc. Roy. Soc.*, 210 A, 1952, p. 18.

HYDRAULIQUE. — *Dispositif original de fentes aspiratrices dans une usine hydroélectrique autrichienne.* Note de M. **Werner Kresser**, transmise par M. Léopold Escande.

On sait que les phénomènes de décollement et la création des zones tourbillonnaires qui en est la conséquence prennent naissance à l'intérieur de la couche limite lorsqu'un fluide de faible viscosité s'écoule au contact d'une paroi solide.

Les travaux fondamentaux de Prandtl ont mis en évidence les possibilités essentielles de la couche limite : ils ont montré, en particulier, que la disparition de la couche limite par aspiration, par soufflage ou par tout autre procédé entraîne la disparition des décollements.




Les travaux de Prandtl et de ses successeurs n'avaient été appliqués que dans les domaines de l'aviation et de la construction des machines jusqu'à ces dernières années, mais, en 1951, M. Escande [1] a étendu le domaine d'application des fentes aspiratrices à de très nombreux ouvrages hydrauliques : les barrages déversoirs pour lesquels le procédé a permis de réaliser un gain de débit de l'ordre de 20 %, les prises d'eau, les diffuseurs, les piles de ponts avec disparition du sillage des tourbillons alternés, les coudes de canaux découverts, l'orientation des veines, etc.

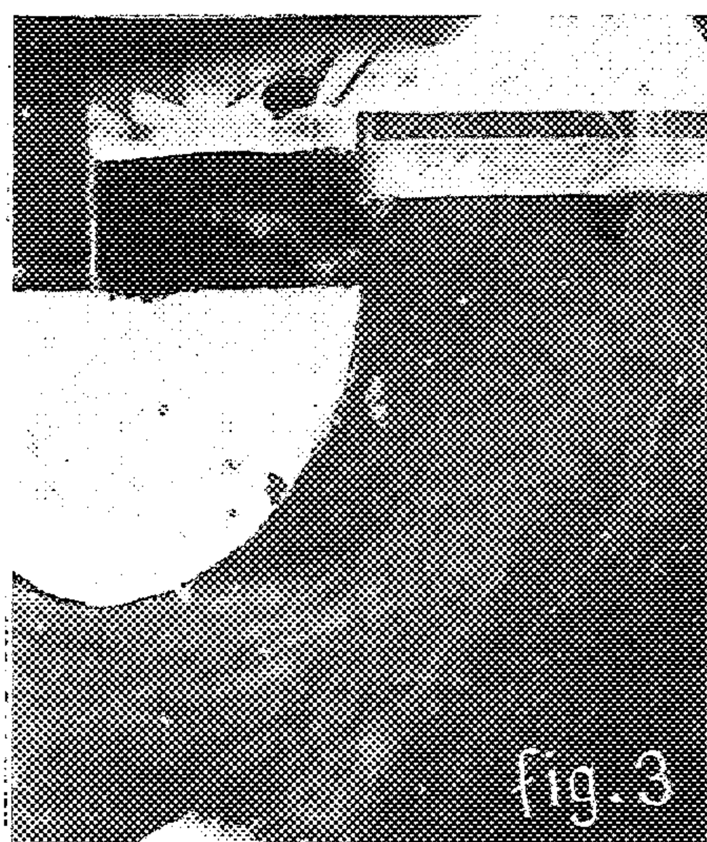
A l'occasion du projet de la grande centrale autrichienne d'Aschach sur le Danube, dont la production annuelle sera de 1,5 milliard de kilowattheures, des recherches expérimentales que nous avons effectuées à la Bundesversuchsanstalt für Wasserbau à Vienne ont montré qu'on pouvait obtenir des résultats fort intéressants en appliquant le procédé d'aspiration de la couche limite aux piles qui séparent le déversoir des turbines.

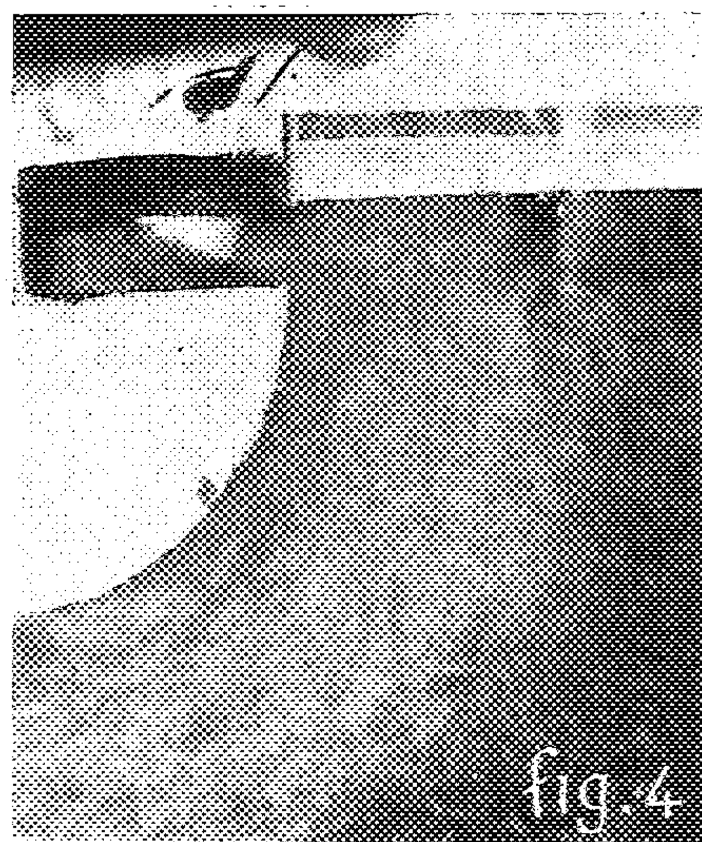
En effet, lors de l'écoulement des grandes crues, le débit très important qu'appelle le déversoir provoque une arrivée d'eau dissymétrique sur la

pile et il est très difficile d'éviter le décollement (*fig.* 1) d'autant plus qu'en l'absence de crues, cette dissymétrie disparaît et le profil de la pile doit assurer une alimentation correcte de la turbine correspondante.

Nous avons pu résoudre le problème et supprimer le décollement lors du fonctionnement du déversoir en aspirant la couche limite qui prend naissance au contact de la paroi de la pile.

Cette aspiration est réalisée en plaçant la prise d'eau qui alimente la turbine réservée aux services auxiliaires en un endroit convenable de la pile comme l'indique la figure 2 : cet endroit correspond sensiblement au plan de la grille.


fig. 3


fig. 4

Cet emplacement a été déterminé à la suite d'expériences sur modèles réduits. On voit sur la figure 3 l'écoulement qui existe lorsque le groupe auxiliaire ne débite pas et qui est caractérisé par une zone tourbillonnaire importante. Cette zone disparaît entièrement, comme on le voit sur la figure 4 lorsque le groupe auxiliaire débite, la fente aspiratrice entrant alors en fonction.

La Centrale est actuellement en construction et ce dispositif constituera la première application faite en Autriche du procédé dû à M. Escande de l'aspiration de la couche limite pour l'amélioration du fonctionnement des grands ouvrages hydrauliques.

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1182.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Polarisation de la lumière au bord du disque solaire.* Note de MM. **Audouin Dollfus** et **Jean-Louis Leroy**, présentée par M. André Danjon.

La lumière de la photosphère solaire est légèrement polarisée; la proportion croît du centre au bord où elle atteint une valeur de quelques dix-millièmes d'autant plus grande que la longueur d'onde est plus courte. Les facules observées près du bord diminuent la polarisation d'environ 1/10 000e, les protubérances l'augmentent légèrement.

A l'aide d'un polarimètre photoélectrique très sensible, l'un d'entre nous a étudié en mai 1958 la polarisation de la lumière au bord du disque solaire; plusieurs mesures ont été effectuées en lumière verte ([1]). Des observations beaucoup plus nombreuses ont été recueillies en juillet et août 1959 à l'Observatoire de Meudon, avec le même instrument; elles ont conduit aux résultats qui suivent.

Lorsque l'on examine à travers un diaphragme de 15″ la polarisation de la lumière provenant de la photosphère, l'instrument montre un signal photoélectrique qui croît régulièrement au fur et à mesure que l'on s'approche du bord; il traduit une diminution de la vibration lumineuse parallèle au rayon solaire exploré. A partir de 2′ du bord la proportion de lumière polarisée évolue de façon variable selon l'état de turbulence atmosphérique. Nous avons dû mettre à profit les journées où les circonstances atmosphériques étaient particulièrement favorables; la polarisation pouvait alors être mesurée sans altération apparente jusqu'à 0′5 du bord solaire où elle atteint plusieurs dix-millièmes.

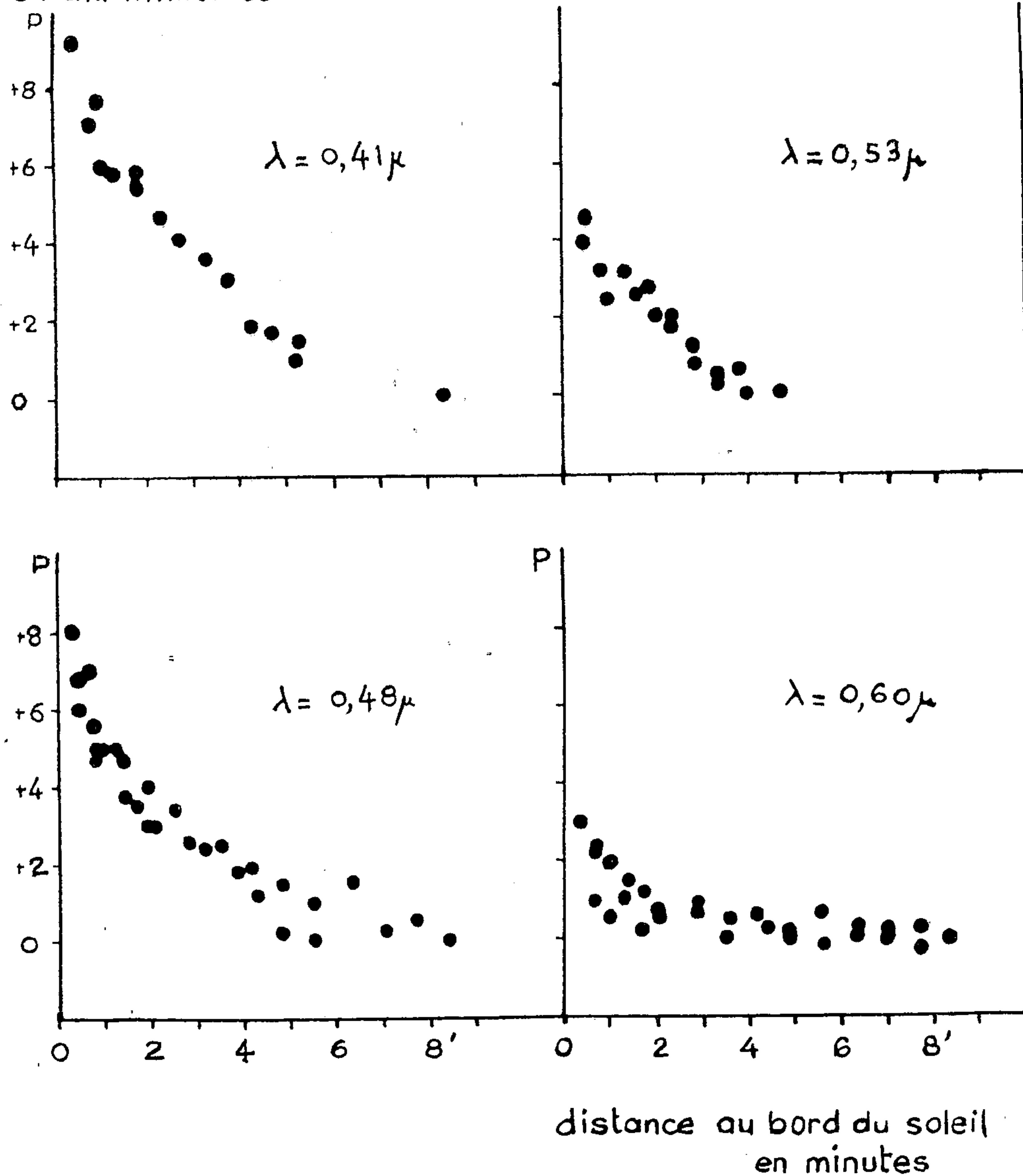
Les mesures ont été effectuées à travers six filtres colorés isolant des bandes de quelques centaines d'Angströms, autour des longueurs d'onde : 0,41, 0,48, 0,53, 0,56, 0,58 et 0,60 μ. Les résultats de quelques observations sont reportés sur la figure. La polarisation atteint près du bord une valeur d'autant plus forte que la longueur d'onde est plus courte. A 1′ du bord, la proportion de lumière polarisée vaut 7/10 000e à 0,4 μ, 4/10 000e à 0,5 μ, 1/10 000e à 0,6 μ. Elle semble permanente et constante du pôle à l'équateur solaire.

La diffusion par les ions et les électrons libres de la photosphère et de la basse chromosphère doit permettre de rendre compte des polarisations observées; l'étude quantitative de ce phénomène conduira à une amélioration du modèle théorique de la photosphère ([2]), ([3]), ([4]).

D'autres observations ont été conduites en explorant un arc de cercle parallèle au bord solaire sur plusieurs dizaines de degrés. Les mesures étaient effectuées à 1′ du bord, toutes les 15″, dans un champ de 15″;

elles s'accordent à quelques cent-millièmes près et mettent en évidence en divers points des variations de polarisation qui peuvent dépasser 1/10 000$^e$. Ces écarts se retrouvent semblables en diverses longueurs d'onde.

Une dizaine de tracés relevés de la sorte ont été comparés aux aspects




de la chromosphère donnés par les spectrohéliogrammes $K_1$, $K_3$ et $H_\alpha$. Dans deux cas des protubérances vues comme des filaments sombres ont donné un accroissement de la polarisation de l'ordre de 1/10 000$^e$ qui serait attribuable à la diffusion par leurs électrons libres. D'autre part, chaque fois que les mesures ont porté sur une plage faculaire du cal-

cium ($K_3$), elles ont montré dans toutes les longueurs d'onde une diminution de la polarisation de 1 à 2/10 000e. Cette curieuse propriété révèle des phénomènes complexes.

(1) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3590.
(2) J. C. Pecker, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1251; *Ann. Astroph.*, 13, 1950, p. 294.
(3) A. D. Code, *Ap. J.*, 1950, p. 22.
(4) H. H. Voigt, *Z. Ap.*, 28, 1951, p. 176

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Interactions des champs en « images d'inversion ».* Note (*) de M. **Kuo-Hsien Tzou**, présentée par M. Louis de Broglie.

On propose des interactions des champs localisés aux coordonnées différentes qui sont images les unes des autres par rapport à certaines inversions, en particulier CPT et M. On montre comment déduire la forme particulière V — A des interactions universelles de quatre fermions.

Nous allons considérer des interactions apparemment non locales. Nous nous bornerons d'abord aux interactions faibles de quatre fermions, et la non-localité apparente se porte sur les coordonnées liées par certaines inversions. Le champ d'un fermion est en général fonction des quatre « coordonnées » **r**, *t*, *e*, *m*. Désignons par C, P, T, M les opérateurs d'inversion de *e*, **r**, *t*, *m* [1], [2]. Ils forment un groupe de symétrie à seize éléments [2]. Soit O un élément quelconque de ce groupe. On définit par $\psi_0$ et $\bar{\psi}_0$ les variables du champ localisées aux coordonnées qui sont liées à ($e$, $\mathbf{r}$, $t$, $m$) par O, par exemple $\psi_{CPT} \equiv \psi(-e, -\mathbf{r}, -t, m)$, $\bar{\psi}_M \equiv \bar{\psi}(e, \mathbf{r}, t, -m)$, .... Nous appellerons $\psi_0$ et $\bar{\psi}_0$ « images d'inversion O » de $\psi$ et $\bar{\psi}$.

Dans une Note précédente [3], nous avons démontré que les grandeurs

$$(1) \qquad \bar{\psi}_{1I}\Omega\psi_{2A}, \qquad \bar{\psi}_{1A}\Omega\psi_{2I},$$

$$(2) \qquad \bar{\psi}_{1I}\Omega\gamma_4\psi_{2a}, \qquad \bar{\psi}_{1a}\psi_4\Omega\psi_{2I},$$

sont des tenseurs par rapport aux transformations de Lorentz, si l'on néglige certains facteurs de phase. Les $\Omega$ sont les matrices de Dirac. Dans ce qui suit, nous laisserons de côté les opérations d'inversion antiunitaires (T, C, etc.) pour ne considérer que les opérations unitaires (P, etc.), ainsi $A \equiv$ I, CPT, M, CPTM et $a \equiv$ P, CT, PM, CTM [3]. Les deux tenseurs de (1) sont images d'inversion A l'un de l'autre, et ceux de (2) images d'inversion *a*.

Faisons maintenant une hypothèse que les grandeurs images d'inversion CPT par exemple soient identiques, à savoir

$$(3) \qquad \bar{\psi}_{1I}\Omega\psi_{2CPT} = \bar{\psi}_{1CPT}\Omega\psi_{2I}.$$

Nous avons démontré [1] que les champs engendrés de $\psi$ par CPT sont

$$(4) \qquad (CPT)\psi = \gamma_5\psi_{CPT}, \qquad (CPT)\bar{\psi} = -\bar{\psi}_{CPT}\gamma_5.$$

La condition (3) devient alors

$$(5) \qquad \bar{\psi}_1\Omega\gamma_5(CPT)\psi_2 = -(CPT)\bar{\psi}_1\gamma_5\Omega\psi_2.$$

L'opération CPT engendre un changement d'état d'énergie et de quantité de mouvement [1]. Mais il y a des variables du champ qui sont invariantes sous CPT [*cf.* § 8 et 9 de [1]], et en cas général elles peuvent être normées de façon uniforme selon

$$(6) \qquad (CPT) = \pm\psi, \qquad (CPT)\bar{\psi} = \pm\bar{\psi}.$$

Il y a donc pour (5) deux solutions possibles suivant les modes de normalisation des deux champs.

(i) Si ceux-ci sont normés d'une même manière, à savoir

(7) $$(\mathrm{CPT})\psi_1 = \pm\psi_1, \qquad (\mathrm{CPT})\psi_2 = \pm\psi_2,$$

on tirera de (5)

(8) $$\Omega\gamma_5 = -\gamma_5\Omega, \qquad \Omega = \gamma_\mu(a_V + a_A\gamma_5).$$

(ii) Si $\psi_1$ et $\psi_2$ sont normés de manière opposée, à savoir

(9) $$(\mathrm{CPT})\psi_1 = \mp\psi_1, \qquad (\mathrm{CPT})\psi_2 = \pm\psi_2,$$

la condition (5) sera satisfaite avec

(10) $$\Omega\gamma_5 = \gamma_5\Omega, \qquad \Omega = a_S + a_P\gamma_5 \quad \text{ou} \quad \sigma_{\mu\nu}.$$

Il est facile de voir que, si $\bar{\psi}_{1I}\Omega\psi_{2\mathrm{CPT}}$ est égal à son image d'inversion CPT selon (3), la grandeur $\bar{\psi}_{1\mathrm{CPT}}\Omega\psi_{2\mathrm{CPT}}$ le sera aussi à son image CPT :

(11) $$\bar{\psi}_{1\mathrm{CPT}}\Omega\psi_{2\mathrm{CPT}} = \bar{\psi}_{1I}\Omega\psi_{2I}.$$

Nous posons maintenant une condition plus forte que (3) ou (11) que les quatre grandeurs de (3) et (11), soient toutes identiques selon

(12) $$\psi_{1I}\Omega\psi_{2\mathrm{CPT}} = \bar{\psi}_{1\mathrm{CPT}}\Omega\psi_{2I} = \pm(\bar{\psi}_{1\mathrm{CPT}}\Omega\psi_{2\mathrm{CPT}} = \bar{\psi}_{1I}\Omega\psi_{2I}).$$

Si $\psi_1$ et $\psi_2$ sont normés selon (7), on aura

(13) $$\Omega\gamma_5 = -\gamma_5\Omega = \pm(-\gamma_5\Omega\gamma_5 = \Omega), \qquad \Omega = \gamma_\mu(1 \pm \gamma_5).$$

Les signes $\pm$ correspondent aux deux choix différents de normalisation dans (7). Si, au contraire, $\psi_1$ et $\psi_2$ sont normés différemment selon (9), on aura

(14) $$\Omega\gamma_5 = \gamma_5\Omega = \pm(\gamma_5\Omega\gamma_5 = \Omega), \qquad \Omega = 1 \pm \gamma_5 \quad \text{ou} \quad \sigma_{\mu\nu}(1 \pm \gamma_5),$$

pour les deux choix de normalisation dans (9).

On peut également considérer les grandeurs qui sont images d'inversion M, et l'on en tirera les mêmes conclusions que dans le cas CPT. En effet, tout comme (4), nous avons [2]

(15) $$(\mathrm{M})\psi = \gamma_5\psi_{\mathrm{M}}, \qquad (\mathrm{M})\bar{\psi} = -\bar{\psi}_{\mathrm{M}}\gamma_5.$$

Bien que l'opération M n'engendre aucun changement d'état d'un fermion [2], la normalisation uniforme de $(\mathrm{M})\psi$ a toujours deux possibilités comme (6), à savoir

(16) $$(\mathrm{M})\psi = \pm\psi, \qquad (\mathrm{M})\bar{\psi} = \pm\bar{\psi}.$$

Si l'on introduit la condition que les tenseurs images d'inversion M soient identiques,

(17) $$\bar{\psi}_{1I}\Omega\psi_{2\mathrm{M}} = \bar{\psi}_{1\mathrm{M}}\Omega\psi_{2I},$$

(18) $$\bar{\psi}_{1\mathrm{M}}\Omega\psi_{2\mathrm{M}} = \bar{\psi}_{1I}\Omega\psi_{2I},$$

les matrices $\Omega$ seront les mêmes que celles de (8) ou de (10) suivant que $\psi_1$ et $\psi_2$ sont normés d'une même manière ou de manière opposée semblablement à (7) ou à (9). Si l'on impose une condition plus forte semblable à (12) aux quatre grandeurs (17) et (18), les $\Omega$ seront également données par (13) ou par (14) suivant les modes de normalisation comme dans le cas CPT.

Considérons les interactions de quatre fermions qui, selon notre hypothèse, sont des termes à images d'inversion, par exemple,

$$[\bar{\psi}_{1I}\Omega\psi_{2\mathrm{CPT}}][\bar{\psi}_{3I}\Omega\psi_{4\mathrm{CPT}}] = [\bar{\psi}_1\Omega\gamma_5(\mathrm{CPT})\psi_2][\bar{\psi}_3\Omega\gamma_5(\mathrm{CPT})\psi_4], \tag{19}$$

$$[\bar{\psi}_{1I}\Omega\psi_{2M}][\bar{\psi}_{3I}\Omega\psi_{4M}] = [\bar{\psi}_1\Omega\gamma_5(\mathrm{M})\psi_2][\bar{\psi}_3\Omega\gamma_5(\mathrm{M})\psi_4]. \tag{20}$$

Si l'on introduit la condition (12) et une condition pareille dans le cas M, les interactions (19) et (20) se réduisent toutes les deux aux termes

$$[\bar{\psi}_1\gamma_\mu(1\pm\gamma_5)\psi_2][\bar{\psi}_3\gamma_\mu(1\pm\gamma_5)\psi_4], \tag{21}$$

ou aux termes

$$C_S[\bar{\psi}_1(1\pm\gamma_5)\psi_2][\bar{\psi}_3(1\pm\gamma_5)\psi_4] + C_T[\bar{\psi}_1\sigma_{\mu\nu}(1\pm\gamma_5)\psi_2][\bar{\psi}_3\sigma_{\mu\nu}(1\pm\gamma_5)\psi_4], \tag{22}$$

suivant les modes de normalisation (7) ou (9) des paires de champs 12 et 34.

Il est à noter que, si les champs, en général, ne sont pas normés selon (6) ou (16), les interactions (19) ou (20), bien que toujours locales, seront différentes des interactions usuelles. Leurs propriétés sont à étudier.

Dans le cas des interactions faibles, non seulement la parité ne se conserve pas, mais encore l'asymétrie atteint, en général, le degré maximal. C'est surtout le cas dans les interactions de quatre fermions. Beaucoup d'auteurs ont donc proposé une interaction universelle du type V — A comme (21), qui semble être bien en accord avec presque tous les faits expérimentaux actuellement connus ([4]), ([5]), ([6]). En partant d'un principe général, nous avons donné plus haut un mode de déduction de cette forme particulière d'interaction universelle. La méthode de Sakurai ([6]) est semblable à notre cas des interactions à images d'inversion M. Le cas CPT ou toute autre hypothèse comportant une inversion P, T ou PT soulève une difficulté en ce qui concerne la condition de causalité en théorie des champs quantifiés. La question est à étudier.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

([1]) K. H. Tzou, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 597.
([2]) K. H. Tzou, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 933.
([3]) K. H. Tzou, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 474.
([4]) R. P. Feynman et M. Gell-Mann, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 193.
([5]) E. C. G. Sudarshan et R. E. Marshak, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1860.
([6]) J. J. Sakurai, *Nuovo Cimento*, 7, 1958, p. 649.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Propriétés des observables macroscopiques et théorie ergodique quantique.* Note de M. **Raymond Jancel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étant donné un ensemble microcanonique de systèmes quantiques, on montre que l'écart-type d'une observable macroscopique tend vers zéro lorsque le nombre de degrés de liberté des systèmes considérés devient très grand; on en déduit un théorème ergodique en moyenne quadratique.

1. Soit un système quantique isolé dont l'énergie macroscopique est égale à $\mathcal{E}^{(\alpha)}$ [1]; l'énergie macroscopique appartient alors à la couche $e^{(\alpha)}$ correspondante et la fonction d'onde du système s'écrit dans la représentation de Schrödinger :

$$(1) \qquad \Psi(t)=\sum_{i=1}^{n} r_i e^{i\beta_i} e^{-\frac{2\pi i}{h}\mathrm{E}_i t}\psi_i,$$

où les $\psi_i$ sont les fonctions propres de l'énergie microscopique et où $n \equiv \mathrm{S}^{(\alpha)}$ est l'ordre de dégénérescence de la couche $e^{(\alpha)}$. Les opérateurs macroscopiques sont définis par une transformation unitaire

$$(2) \qquad \Omega_k^{(\alpha)}=\sum_{i=1}^{n} \mathrm{C}_{ki}^{(\alpha)}\psi_i,$$

où les $\Omega_k^{(\alpha)}$ sont fonctions propres de l'opérateur macroscopique $\mathfrak{A}$ avec les valeurs propres $a_\nu^{(\alpha)}$ dégénérées $s_\nu^{(\alpha)}$ fois; nous admettrons que, pour un système macroscopique comportant un très grand nombre de degrés de liberté, les nombres $s_\nu^{(\alpha)}$ sont toujours très grands. On a alors

$$(3) \qquad \Psi(t)=\sum_{k=1}^{n}\Omega_k^{(\alpha)}\sum_{i=1}^{n} r_i e^{i\beta_i} e^{-\frac{2\pi i}{h}\mathrm{E}_i t}\mathrm{C}_{ki}^{(\alpha)*}=\sum_{k=1}^{n}\varpi_k^{(\alpha)}(t)\,\Omega_k^{(\alpha)}$$

et la valeur moyenne quantique (pour l'état $\Psi$) de l'observable macroscopique $\mathfrak{A}$ s'écrit

$$(4) \qquad \mathfrak{A}(t)=(\mathfrak{A}\Psi,\Psi)=\sum_{\nu=1}^{\mathrm{N}\alpha} a_\nu^{(\alpha)}\sum_{k=1}^{s_\nu^{(\alpha)}}|\varpi_k^{(\alpha)}(t)|^2=\sum_{\nu=1}^{\mathrm{N}\alpha} a_\nu^{(\alpha)} w_\nu^{(\alpha)}(t),$$

avec

$$(5) \qquad w_\nu^{(\alpha)}(t)=\sum_{i,j} r_i r_j e^{i(\beta_i-\beta_j)} e^{-\frac{2\pi i}{h}(\mathrm{E}_i-\mathrm{E}_j)t}\mathrm{D}_{ij}^{(\nu)}; \qquad \mathrm{D}_{ij}^{(\nu)}=\sum_{k=1}^{s_\nu^{(\alpha)}}\mathrm{C}_{ki}^{(\alpha)*}\mathrm{C}_{kj}^{(\alpha)}.$$

Considérons maintenant l'ensemble de tous les systèmes compatibles avec nos connaissances macroscopiques; il est représenté par l'ensemble des points de l'hypersphère complexe à $2n$ dimensions $\sum_i r_i^2=1$, de sorte que les variables $r_i$ et $\beta_i$ doivent être considérées comme aléatoires (au sens ordi-

naire du calcul des probabilités). Nous prenons comme mesure sur cet ensemble celle qui correspond à la distribution microcanonique et qui est définie par $d\sigma_{2n}/\sigma_{2n}$, où $\sigma_{2n}$ et $d\sigma_{2n}$ sont l'aire et l'élément d'aire de l'hypersphère considérée. Avec cette distribution, on a les valeurs moyennes suivantes :

$$(6)\qquad \overline{r_i^2}^m = \int_{\sigma_{2n}} r_i^2 \frac{d\sigma_{2n}}{\sigma_{2n}} = \frac{1}{n}; \qquad \overline{r_i^4}^m = \frac{2}{n(n+1)}; \qquad \overline{r_i^2 r_j^2}^m = \frac{1}{n(n+1)}$$

et la moyenne microcanonique de l'observable $\mathcal{A}$ est alors :

$$(7)\quad \overline{\mathcal{A}}^m = \sum_\nu a_\nu^{(\alpha)} \overline{\varpi_\nu^{(\alpha)}(t)}^m = \sum_\nu a_\nu^{(\alpha)} \sum_i \overline{r_i^2}^m D_{ii}^{(\nu)} = \frac{1}{S^{(\alpha)}} \sum_\nu a_\nu^{(\alpha)} \sum_i D_{ii}^{(\nu)} = \frac{1}{S^{(\alpha)}} \sum_\nu a_\nu^{(\alpha)} s_\nu^{(\alpha)}.$$

Ces définitions étant posées, on est alors en mesure d'établir que l'écart-type des observables $\mathcal{A}$, $\overline{\left[\mathcal{A}(t) - \overline{\mathcal{A}}^m\right]^2}^m$ est toujours très petit (au moins de l'ordre de $1/s_\nu^{(\alpha)}$), quel que soit $t$. On a en effet :

$$(8)\qquad \overline{[\mathcal{A}(t)]^2}^m = \sum_\nu (a_\nu^{(\alpha)})^2 \overline{[\varpi_\nu^{(\alpha)}(t)]^2}^m + \sum_{\nu \neq \nu'} a_\nu^{(\alpha)} a_{\nu'}^{(\alpha)} \overline{[\varpi_\nu^{(\alpha)}(t)\, \varpi_{\nu'}^{(\alpha)}(t)]}^m$$

avec

$$(9)\qquad \overline{[\varpi_\nu^{(\alpha)}(t)]^2}^m = \frac{s_\nu^{(\alpha)}(s_\nu^{(\alpha)}+1)}{n(n+1)}, \qquad \overline{\varpi_\nu^{(\alpha)}(t)\, \varpi_{\nu'}^{(\alpha)}(t)}^m = \frac{s_\nu^{(\alpha)} s_{\nu'}^{(\alpha)}}{n(n+1)}.$$

On en tire immédiatement :

$$(10)\qquad \overline{[\mathcal{A}(t)]^2}^m - \left(\overline{\mathcal{A}}^m\right)^2 \equiv \sigma_a^2 = -\frac{1}{n+1}\left(\overline{\mathcal{A}}^m\right)^2 + \sum_\nu \frac{(a_\nu^{(\alpha)})^2 s_\nu^{(\alpha)}}{n(n+1)}$$

et l'on compare $\sigma_a^2$ à $\left(\overline{\mathcal{A}}^m\right)^2$. Si l'on ne fait aucune hypothèse sur les $a_\nu^{(\alpha)}$ et si l'on pose $\varepsilon = 1/s_p$, où $s_p$ est le plus petit des $s_\nu^{(\alpha)}$, on a, pour le deuxième terme de (10),

$$(11)\qquad \frac{1}{n(n+1)} \sum_\nu (a_\nu^{(\alpha)})^2 (s_\nu^{(\alpha)})^2 \frac{1}{s_\nu^{(\alpha)}} < \frac{\varepsilon}{n(n+1)} \sum_\nu (a_\nu^{(\alpha)})^2 (s_\nu^{(\alpha)})^2 < \varepsilon\left(\overline{\mathcal{A}}^m\right)^2.$$

On a donc certainement

$$(12)\qquad \frac{\sigma_a^2}{\left(\overline{\mathcal{A}}^m\right)^2} = O\left(\frac{1}{s_p}\right)$$

puisque le premier terme de (10) est de l'ordre de $1/S^{(\alpha)}$. Si l'on fait l'hypothèse supplémentaire que tous les $a_\nu^{(\alpha)}$ sont bornés par un nombre $a_M$, on voit sans peine que le deuxième terme de (10) est aussi de l'ordre de $1/S^{(\alpha)}$ $\left(\text{puisque } \sum_\nu s_\nu^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}\right)$. On peut écrire dans ce cas :

$$(13)\qquad \frac{\sigma_a^2}{\left(\overline{\mathcal{A}}^m\right)} = O\left(\frac{1}{S^{(\alpha)}}\right), \qquad \text{si } a_\nu^{(\alpha)} \leq a_M.$$

Les résultats (12) et (13) sont valables à tout instant $t$ et constituent une propriété des observables macroscopiques pour des ensembles de systèmes à un très grand nombre de degrés de liberté.

2. On peut retrouver les résultats de (2) et (3) en remarquant que, d'après (9), $\overline{[\varpi_\nu^{(\alpha)} - (s_\nu^{(\alpha)} \mid S^{(\alpha)})]^2}^m / (S^{(\alpha)2}/s_\nu^{(\alpha)2})$ est de l'ordre de $1/s_\nu^{(\alpha)}$; il est d'ailleurs aisé de montrer que les moyennes prises sur l'ensemble microcanonique sont équivalentes aux moyennes prises sur l'ensemble des observateurs macroscopiques.

3. On peut aussi déduire de (12) et (13) un théorème ergodique en moyenne quadratique en remarquant que les opérations de moyenne temporelle et de moyenne microcanonique commutent. On en tire la formule

$$(14) \qquad \overline{\left[\overline{\left(\mathcal{A}(t) - \overline{\mathcal{A}}^m\right)^2}^t\right]}^m = \lim \frac{1}{T}\int_0^T \overline{\left(\mathcal{A}(t) - \overline{\mathcal{A}}^m\right)^2}^m dt = \overline{\left(\mathcal{A}(t) - \overline{\mathcal{A}}^m\right)^2}^m,$$

ce qui établit un théorème ergodique analogue à celui de von Neumann sans hypothèse particulière sur le spectre de l'hamiltonien; on voit ainsi qu'on a affaire à un théorème de mécanique générale, qui ne met pas en cause l'évolution temporelle mais seulement le grand nombre de degrés de liberté du système considéré. Remarquons enfin que l'application de l'inégalité de Schwarz conduit immédiatement à une autre forme de théorème ergodique :

$$(15) \qquad \overline{\left[\overline{\mathcal{A}(t)}^t - \overline{\mathcal{A}}^m\right]^2}^m \leq \overline{\left(\mathcal{A}(t) - \overline{\mathcal{A}}^m\right)^2}^m,$$

de sorte que, d'après (12) ou (13), $\overline{\mathcal{A}(t)}^t$ est pratiquement égal à $\overline{\mathcal{A}}^m$ (sauf sur un ensemble de très petite mesure), ce qui justifie l'emploi de la distribution microcanonique en mécanique statistique; la formule (15) correspond à celle que nous avions établie dans notre thèse de doctorat (4). Nous avions appliqué une méthode analogue à l'étude des propriétés des observables microscopiques pour des ensembles de systèmes quantiques (5) et (6); mais, par suite d'une erreur de calcul, il manque dans la formule (9) de (6) des termes correspondant aux états dégénérés de sorte que l'emploi des observables macroscopiques paraît s'imposer ici. Nous reviendrons cependant sur ce point dans une prochaine Note, en essayant de comparer ces résultats à ceux de la théorie classique établis par Khintchine (7).

(1) Pour la définition des observables macroscopiques *voir* par exemple, N.G. Van Kampen, *Physica*, 20, 1954, p. 603 et R. Jancel, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1268.

(2) I. E. Farquhar et P. T. Landsberg, *Proc. Roy. Soc.*, A 239, 1957, p. 134.

(3) P. Bocchieri et A. Loinger, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 668 et 114, 1959, p. 948.

(4) *Fondements de la Mécanique statistique quantique*, 1957.

(5) R. Jancel, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1693.

(6) R. Jancel, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1864.

(7) A. I. Khintchine, *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*, Dover, New-York, 1949.

MAGNÉTISME. — *Étude de l'aimantation de lames minces de nickel.* Note (*) de M^me **Thérèse Rappeneau**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'aimantation des lames minces de nickel déposées par évaporation est mesurée entre 0 et 100 Oe, à la température ambiante, au moyen d'un magnétomètre. Les cycles d'hystérésis sont tracés et les résultats obtenus comparés avec les mesures de magnétorésistance effectuées antérieurement sur les mêmes lames.

1. La magnétorésistance de lames minces de nickel évaporées sous vide, d'épaisseur comprise entre 300 et 700 Å, a fait récemment l'objet d'une étude dans les champs magnétiques moyens (0 à 400 Oe) et au-delà de la saturation (1000 à 6 000 Oe) [1]. Une étude de l'aimantation de ces mêmes lames complète les mesures précédentes de résistivité électrique et de magnétorésistance.

2. Les mesures d'aimantation ont été effectuées avec un magnétomètre analogue aux appareils réalisés par M. E. Thellier [2] et utilisé avec une sensibilité en moment magnétique de $1{,}13.10^{-4}$ U. E. M./mm. Dans ces conditions, on peut travailler entre 0 et 100 Oe et apprécier des variations d'intensité d'aimantation comprises entre 5 gauss pour les lames les plus minces et 3 pour les plus épaisses.

On a tracé, pour chaque lame, deux cycles d'aimantation, dans deux directions rectangulaires de leur plan : parallèlement (‖) et perpendiculairement (⊥) à la direction du courant lors des mesures de magnétorésistance.

3. L'étude de l'aimantation et des cycles d'hystérésis des différentes lames permet de faire un certain nombre d'observations en liaison avec les résultats antérieurs.

1° Nous n'avons décelé aucune aimantation des lames d'épaisseur inférieure à 500 Å, tandis que les lames plus épaisses s'aimantent toutes dans les conditions de nos expériences. Ce fait confirme les résultats déjà fournis par les mesures de magnétorésistance et de variation de la résistance en fonction de la température.

| Lame N° | Support. | Épaisseur (Å). | $H_c$ (‖). | $H_c$ (⊥). | $J_M$ (‖). | $J_M$ (⊥). | $\frac{J_r}{J_M}$ (‖). | $\frac{J_r}{J_M}$ (⊥). | $[\Delta(0)]^{\frac{1}{2}}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1..... | Verre | 720 | 37 | 35 | 310 | 283 | 0,93 | 0,90 | – |
| 2..... | » | 685 | 22 | 22 | 312 | 314 | 0,61 | 0,78 | 0,143 |
| 3..... | » | 665 | 12,5 | 12,5 | 191 | 185 | $0{,}71_5$ | 0,66 | 0,095 |
| 4..... | Mica | 655 | 10 | 22,5 | 158 | 204 | 0,38 | $0{,}72_5$ | 0,087 |
| 5..... | Verre | 650 | 15 | 14 | 114 | 112 | 0,79 | 0,75 | – |
| 6..... | » | 645 | 21 | – | 38 | – | 0,63 | – | 0,057 |
| 7..... | Mica | 640 | 19 | 32 | 101 | 174 | 0,32 | $0{,}88_5$ | – |
| 8..... | Verre | 640 | 20 | 11 | 80 | 57 | 0,59 | 0,57 | 0,069 |
| 9..... | » | 590 | 7,5 | – | 28 | – | $0{,}38_5$ | – | 0,030 |
| 11..... | » | 585 | 7,5 | 7,5 | 56 | 61 | 0,82 | 0,63 | 0,053 |

2° Dans le domaine des champs magnétisants utilisés, l'aimantation des lames n'atteint pas encore la saturation technique, exception faite pour les plus minces. Elle croît rapidement avec l'épaisseur et dépasse 300 gauss dans le cas des plus épaisses, valeur inférieure à celle du nickel massif (tableau).

3° Les mesures de magnétorésistance dans les champs élevés nous avaient permis [1] de calculer, par extrapolation, l'anisotropie de résis-

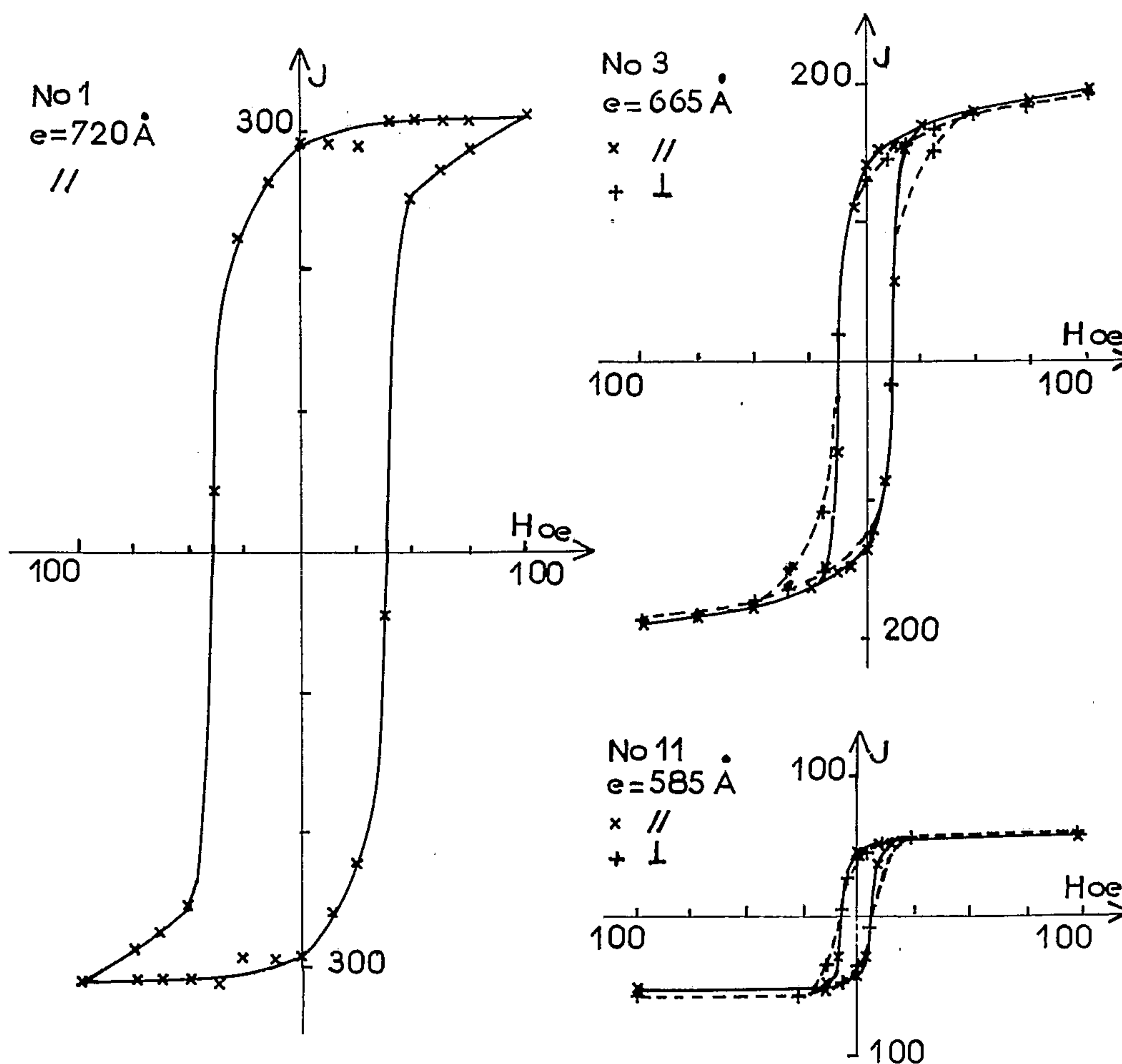



Fig. 1

tance en champ nul, $\Delta(0) = (R_{\parallel} - R_{\perp})/R$. L'étude de l'aimantation des lames fait apparaître que l'aimantation maximum varie comme la racine carrée de l'anisotropie de résistance, sauf pour les faibles valeurs de $\Delta(0)$ $[\Delta(0)^{1/2} < 50.10^{-3}]$. Ce résultat est en accord avec les travaux de différents auteurs [3], [4], [5], [6] sur du nickel massif.

4° Les lames déposées sur support en verre présentent, en général, des cycles d'aimantation semblables dans les deux directions choisies (*fig.* 1). L'hystérésis est importante quelle que soit l'épaisseur de la lame et l'aimantation rémanente $J_r$ est comprise entre 0,6 et 0,9 fois l'aimantation

maximum $J_M$. Le champ coercitif $H_c$ diminue avec l'épaisseur des lames comme le laissaient prévoir les mesures de magnétorésistance.

5° Les lames évaporées sur mica (*fig.* 2) sont caractérisées par une anisotropie très nette. Les cycles d'aimantation suivant la direction ⊥ rappellent ceux des lames déposées sur verre, avec toutefois des valeurs de champ coercitif nettement plus élevées. Dans l'autre direction, l'hysté-

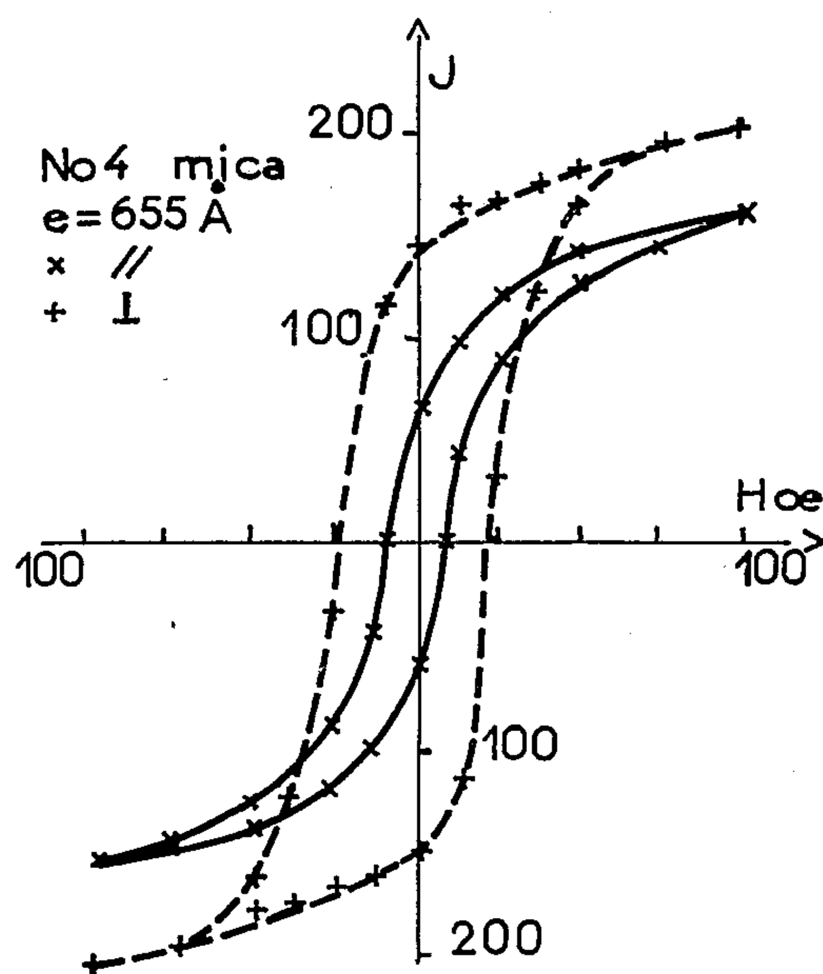



Fig. 2.

résis est beaucoup plus faible et l'aimantation difficile à obtenir. Tout se passe comme si les lames étaient soumises à une traction entre les contacts électriques et à une compression dans la direction perpendiculaire.

5. Une comparaison rigoureuse de différentes propriétés des lames n'est pas possible, car il semble qu'au cours du temps se soient produits des phénomènes de vieillissement avec apparition de tensions qui jouent toujours un rôle important dans les processus d'aimantation du nickel.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) M^me T. RAPPENEAU, *Th. Sc. Phys.*, Paris, 1958, série A 3174, n° 4046.

(2) M. E. THELLIER, *Ann. Inst. Phys. Globe*, Paris, 16, 1938, p. 157.

(3) E. ENGLERT, *Ann. Physik*, 14, 1932, p. 589.

(4) W. GERLACH, *Ann. Physik*, 12, 1932, p. 849.

(5) W. GERLACH, *Ann. Physik*, 8, 1931, p. 649.

(6) K. SCHNEIDERHAN, *Ann. Physik*, 11, 1931, p. 385.

MAGNÉTISME. — *Ferromagnétisme reproductible à volonté dans le domaine d'impureté stœchiométrique de l'oxyde de nickel.* Note (*) de MM. **Nicolas Perakis** et **Giuseppe Parravano**, transmise par M. Gabriel Foëx.

$\Sigma$ étant, en magnétons de Bohr, la rémanence ferromagnétique dont on peut saturer à volonté une molécule de NiO contenant $x$ atome d'oxygène en excès, on a $\Sigma = kx$, avec $k \cong 1/6$, dans l'intervalle $4.10^{-5} \leqq x \leqq 3.10^{-3}$. La valeur $x_0 \leqq 0,00004$ atome O/mol NiO peut être considérée comme la limite stœchiométrique magnétique de l'oxyde de nickel.

1. Au cours de nos recherches sur le comportement thermomagnétique de l'oxyde NiO nous avons mis en évidence une rémanence ferromagnétique reproductible à volonté, définie plus loin, apparaissant par refroidissement dans un champ magnétique, pour disparaître par recuit à la température de Néel ([1]). Elle dépend à la fois de la température de trempe, $T_t$, et du champ magnétique de trempe, $H_t$, elle s'annule avec lui. Il existe un champ limite de trempe, $(H_t)_{\text{lim}}$, la température limite de trempe étant le point de Néel, $T_N$, défini ici comme la température de dissipation par chauffage de la rémanence. $T_t \geqq T_N$ et $H_t \geqq (H_t)_{\text{lim}}$ sont les conditions de saturation,

2. Reconnue dans le composé $Mg_{0,01}\,Ni_{0,99}\,O_{1,003}$, la rémanence spécifique y était de l'ordre de $22.10^{-3}$ gauss.cm$^3$.g$^{-1}$ à 15° C, pour $H_t = 7\,550$ Oe et $T_t \geqq T_N$. Dans les mêmes conditions, elle était à peine de $2.10^{-3}$ dans un échantillon de NiO considéré alors comme stœchiométrique, mais que nous pourrions représenter maintenant par la formule $NiO_{1,0002}$. Cette observation indiquait nettement qu'il y avait une relation de cause à effet entre le degré d'impureté stœchiométrique de NiO (excès d'oxygène ou déficit de métal) et ce ferromagnétisme dont l'oxyde peut être saturé à volonté. Cette relation est précisée dans cette Note.

3. Il s'agissait de préparer des échantillons de NiO de contenu d'oxygène différent, *magnétiquement purs*, de les saturer de rémanence et d'en faire l'étude cryomagnétique, afin de déterminer la limite de cette rémanence.

Quatre échantillons ont été étudiés, dont la composition est indiquée dans le tableau II. La valeur $x = 12,22.10^{-4}$ atome O/mol NiO représente *l'excès d'oxygène le plus élevé que nous ayons pu incorporer dans l'oxyde pur.* En fait, l'échantillon IV, le plus riche en oxygène, contenait en solution solide 0,01 atome Mg/mol NiO. Polycristallins, scellés sous vide dans des ampoules de quartz, *les produits ne présentaient pas de sensibilité au champ notable.* On avait pris $H_t = 7\,550$ Oe et $T_t = 550°$ K. On avait toujours $T_t \geqq T_N$, mais pour la solution $H_t$ était inférieur à $(H_t)_{\text{lim}}$.

4. Tracées par températures croissantes (80° K ⇌ température ambiante → $T_N$), les courbes I, II, III et IV de la figure 1 représentent la variation thermique de la rémanence spécifique, $\sigma\,(H = 7\,550$ Oe) des

quatre échantillons caractérisés dans le tableau II, l'excès d'oxygène croissant de I à IV. En réalité, dans l'intervalle (température ambiante $\rightarrow T_N$) il y a à la fois variation et dissipation thermique, puisque la rémanence a effectivement disparu au point de Néel. Elle ne reprendra la valeur qu'elle avait à la température ambiante que si le refroidissement depuis $T_N$ a lieu dans $H_t = 7\,550$ Oe.

On a $\sigma = 1/2\,(\chi_+ - \chi_-)$, où $\chi_+$ et $\chi_-$ représentent la susceptibilité spécifique mesurée dans le champ H, respectivement dans le sens du champ de trempe et dans le sens opposé. $\chi_+$ et $\chi_-$ varient avec H, dans le sens ferro- et antiferromagnétique respectivement, alors que $\sigma$ (et $\chi_{moy}$) n'en dépend pas en général. Voici, à titre d'exemple, un cycle magnétique pour $x = 3.10^{-3}$ (IV).

Tableau I.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | H (Oe) | 7 550 ⇄ | 6 700 ⇄ | 5 500 ⇄ | 3 350 | 7 550 ⇄ | 3 350 |
| 14° C. | $10^6\chi_+$ | 13,13 | 13,46 | 14,35 | 16,56 | - | - |
| | $10^6\chi_-$ | 7,30 | 6,97 | 6,22 | 3,84 | - | - |
| | $10^6\chi_{moy}$ | 10,22 | 10,21 | 10,28 | 10,20 | 10,22 ± 0,02 | |
| | $10^3\sigma$ | 22,0 | 21,8 | 22,3 | 21,3 | 21.8 ± 0,5 | |

5. La rémanence croît de zéro avec l'excès d'oxygène, pratiquement depuis une valeur $x_0$, limite stœchiométrique magnétique de NiO, dépendant de la sensibilité des moyens d'observation utilisés. Si dans l'échantillon I la rémanence n'a pu être mesurée avec précision, elle n'en est pas moins réelle, et l'on peut prendre ici $x_0 \leqq 4.10^{-5}$ atome O/mol NiO.

L'excès d'oxygène croissant, l'aimantation limite se déplace vers les basses températures, le point de Néel vers les températures élevées. La droite de la figure 2 donnerait $T_N = 520°$ K pour NiO stœchiométrique ($x = 0$). On prend, en général, $T_N = 523°$ K, sans indiquer, il est vrai, le degré d'impureté stœchiométrique de l'échantillon qui, en fait, contiendrait un excès d'oxygène d'environ $4.10^{-4}$ atome O/mol NiO (point *a*, *fig.* 2).

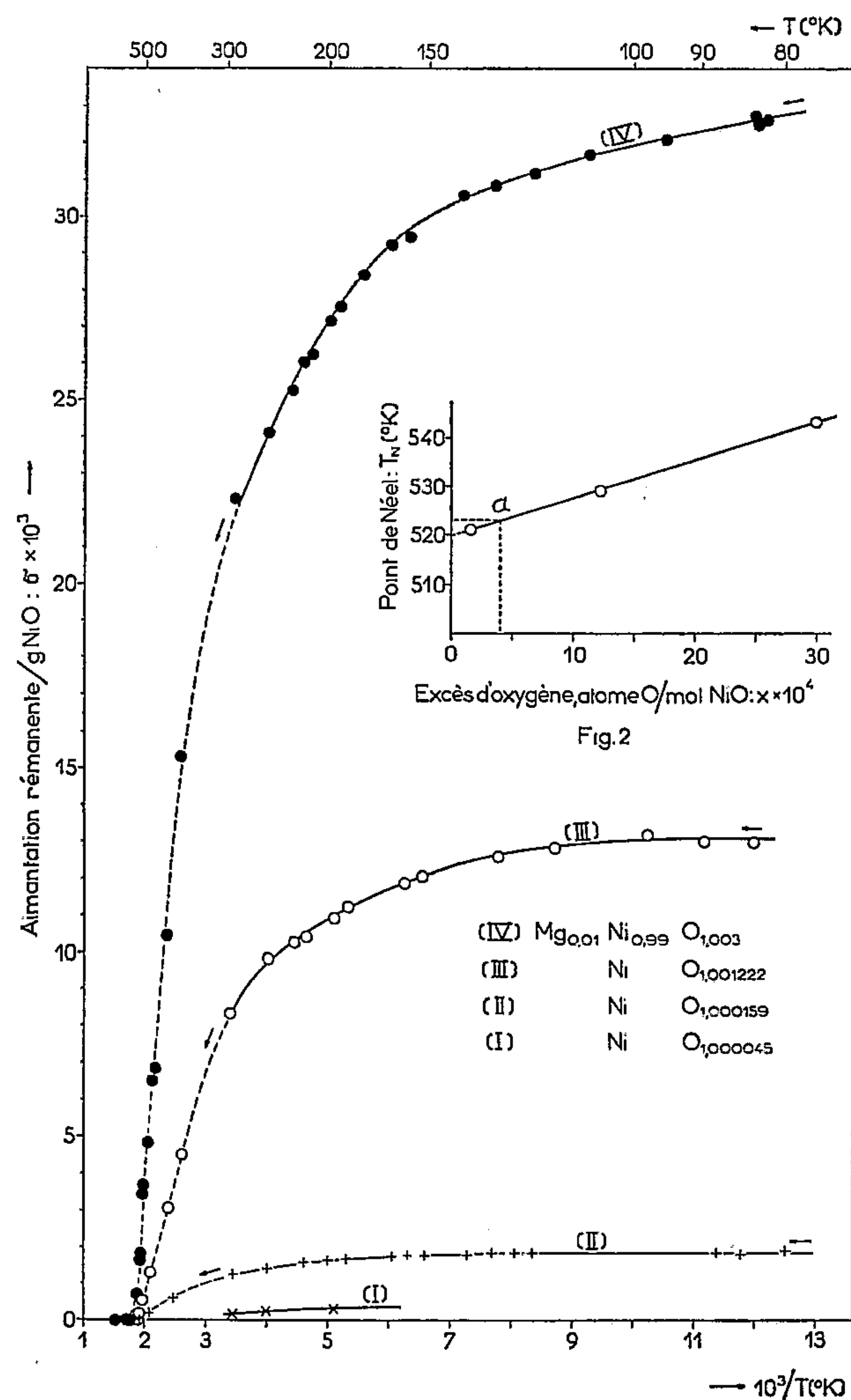
6. Si l'on représente par $\Sigma$ la rémanence limite, en magnétons de Bohr, par molécule NiO contenant $x$ atome d'oxygène en excès, on a pour le

Tableau II.

| | $x.10^4$. | $T_N$(°K). | $\Sigma.10^4$ ($T_t = 550°$ K $\geqq T_N$, $H_t = 7\,550$ Oe). | | $\frac{\Sigma}{x}$. |
|---|---|---|---|---|---|
| (I) | 0,45 | - | $\sim 0,05$ | $H_t \geqq (H_t)_{lim}$ | - |
| (II) | 1,59 | 521 | $0,25_0$ | $H_t \leqq (H_t)_{lim}$ | 0,16 |
| (III) | 12,22 | 529 | 1,80 | $H_t < (H_t)_{lim}$ | 0,15 |
| (IV) | 30 | 543 | $>4,4$ | $H_t < (H_t)_{lim}$ | 0,15 |
| | (en moyenne) | | (limite approchée) | | |

rapport $\Sigma/x$ les valeurs 0,16, 0,15 et 0,15, respectivement pour les échantillons II, III et IV, pour lesquels la rémanence était assez forte pour être mesurée avec précision (tableau II). La valeur 0,16 est la plus exacte

des trois, non seulement parce que l'aimantation limite $0{,}25.10^{-4}$ est très bien déterminée (courbe II, *fig.* 1), mais aussi parce qu'elle se confond pratiquement (à 2 à 3 % près) avec la saturation. En fait, si l'on avait, dans tous les cas $T_t \geqq T_N$, la condition $H_t \geqq (H_t)_{lim}$ n'était satisfaite que pour les échantillons I (trop faible précision) et II seulement.




7. Il résulte de cette étude qu'une rémanence ferromagnétique peut être induite à volonté dans une molécule de NiO contenant $x$ atome d'oxygène en excès, par refroidissement depuis la température de Néel dans un champ magnétique. Ce ferromagnétisme d' « impureté » *n'apparaît pas dans* NiO *stœchiométrique* ($x_0 \leqq 4.10^{-5}$), qui se comporte comme un antiferromagnétique ordinaire. Dans l'intervalle $4.10^{-5} \leqq x \leqq 3.10^{-3}$, on a $\Sigma = kx$, avec $k = 0{,}16 \cong 1/6$, $\Sigma$ étant la saturation en magnétons de Bohr.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) N. Perakis, J. Wucher, G. Parravano et R. Wendling, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3037.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Mesure radioélectrique de la valeur d'une induction magnétique et de sa stabilité dans le temps.* Note (*) de MM. **Claude Fric** et **Harald Hahn**, présentée par M. Louis de Broglie.

On décrit une nouvelle méthode de mesure d'une induction magnétique où la mesure est ramenée à la lecture instantanée de la fréquence d'un autooscillateur nucléaire de type Maser piloté par l'induction magnétique. On opère ici au voisinage de 30 MHz soit 7 000 gauss.

1. *Principe de la méthode.* — La mesure d'un champ magnétique par le pointé d'une raie de résonance magnétique nucléaire est une technique déjà bien développée.

Le procédé décrit ici permet de pousser la précision bien au-delà de $10^{-5}$ en valeur relative et ne nécessite pas d'opérer dans un champ spatialement très homogène comme la technique de haute résolution; il permet aussi de se passer de tout balayage et de détection synchrone, il est donc très facile à mettre en œuvre.

Notre but était de mesurer directement le degré de stabilité de l'induction magnétique dans l'entrefer d'un électroaimant dont nous avons décrit précédemment la régulation ([1]), ([2]). Diverses mesures faites soit sur le courant d'alimentation soit sur les fluctuations du champ par effet d'induction, permettaient d'espérer une stabilité voisine de $10^{-6}$ à $B_0 = 7\,000$ gauss, soit 7 mgauss. Comme la répartition spatiale du champ sur le volume de l'échantillon s'étend sur environ 50 mgauss, l'emploi de la haute résolution était exclu.

Nous avons donc mesuré la fréquence d'oscillation d'un maser à courant d'eau précédemment décrit ([3]).

Ce dispositif présente une plage d'accrochage notable même si le champ présente une inhomogénie de 300 mgauss/cm grâce à l'utilisation d'un multiplicateur de surtension.

2. *Dispositif expérimental* (*fig.* 1). — Pour $B_0 \simeq 7\,000$ gauss correspond la fréquence $f_0 \simeq 30$ MHz. Effectuer la mesure de $\Delta B_0/B_0$ à $10^{-7}$ revient à pouvoir mesurer $f_0$ à 3 cycles près.

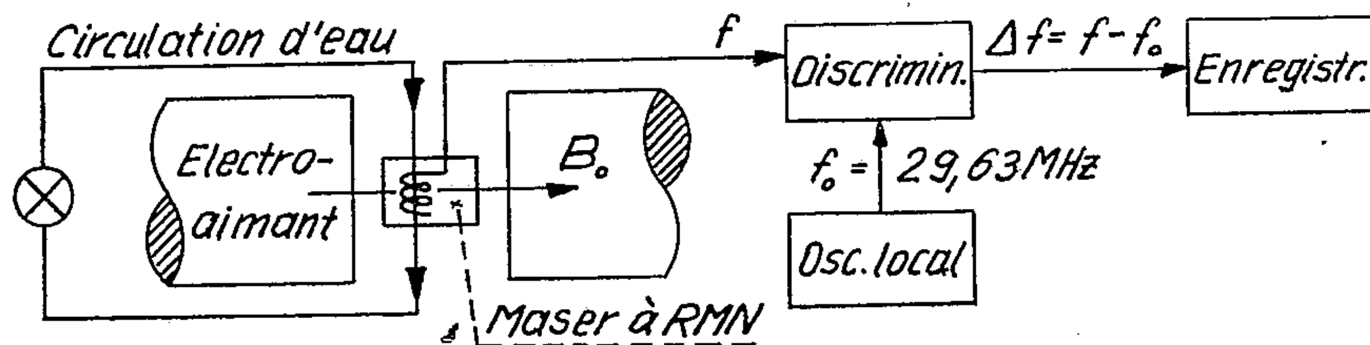



Fig. 1. — Schéma du dispositif du maser et du circuit de mesure.

A cet effet, l'un d'entre nous a construit un système discriminateur de fréquence décrit dans la référence ([4]) qui a une plage de discrimination

de 300 Hz, linéaire sur une étendue de 150 Hz et permet la mesure d'une fréquence comprise entre 29,625 et 29,633 MHz à la précision désirée.

La tension de sortie est enregistrée à l'aide d'un potentiomètre électronique qui limite la bande passante à 1 Hz, ce qui ici est suffisant car l'induction magnétique est assez bien régulée pour ne présenter que des dérives lentes. Le bruit de fond limite la sensibilité continue instantanée à 0,3 Hz soit $10^{-8}$ et la dérive propre du système limite la précision à long terme à $3.10^{-7}$ sur une demi-heure.

3. *Résultats, effet d'entraînement de fréquence.* — L'appareil qui vient d'être décrit permet de déceler aisément les défauts accidentels du régulateur d'induction; il met aussi en évidence l'effet résiduel néfaste des fluctuations du secteur dans les mauvaises heures de la journée.

L'enregistrement présenté sur la figure 2 est relatif à une période du jour très favorable. 2 mn après le début de l'enregistrement, et sur 20 mn,

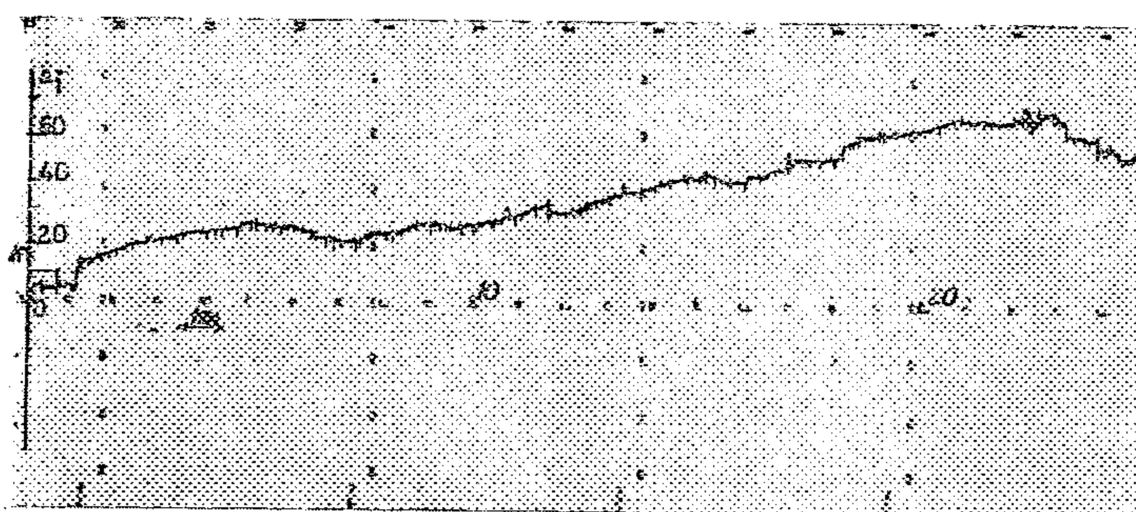



Fig. 2. — Enregistrement de la fréquence du maser, $f_0 = 29{,}63$ MHz.
On notera à intervalles réguliers, des pics parasites dus à des signaux E. D. F. nocturnes.

il se produit un glissement de fréquence de 50 Hz, ce qui correspond à une stabilité à long terme de $1{,}7.10^{-6}$. On observe de nombreux intervalles dont la durée est de 1 à 2 mn et où la stabilité est de $10^{-7}$. La fréquence mesurée est donnée par

$$f = \frac{\frac{\omega T_2}{2} f_0 + Q f_c}{\frac{\omega T_2}{2} + Q} = f_0 + \frac{Q}{\frac{\omega T_2}{2} + Q}(f_c - f_0) \quad (^5),$$

où $f_0 = \gamma B_0$ est la fréquence de Larmor des protons dans l'induction $B_0$; $f_c$ la fréquence de résonance du circuit oscillant; Q la surtension artificielle de la bobine du maser; $T_2$ tel que $\gamma\, \Delta H T_2 = 1$; $\Delta H$, demi-largeur à mi-hauteur de la raie de résonance des protons de l'eau en mouvement. On voit que la fréquence d'oscillation apparaît comme le barycentre des fréquences $f_0$ et $f_c$ et est d'autant plus voisine de $f_0$ que $K = Q/[(\omega T_2/2) + Q] \ll 1$. Initialement $f_c = f_0$, si le dispositif multiplicateur de surtension dérive de $\Delta f_c$, on enregistre également l'entraînement de fréquence correspondant

$\Delta f = K \Delta f_c$. Dans nos expériences $Q = 16\,000$, $T_2 = 1{,}4$ ms, $\omega \simeq 2.10^8$ d'où $K \simeq 1/10$.

Nous n'avons pas mesuré directement $\Delta f_c$, mais nous l'avons estimé en mesurant de la même manière la dérive de fréquence lorsque l'appareil de réception fonctionne en oscillateur ordinaire et cela pour le même niveau d'oscillation que dans le fonctionnement en maser. La dérive enregistrée de façon continue après chauffage est régulière et sa valeur dans le temps (*fig.* 3) est de 100 Hz pour 20 mn dans les meilleures conditions.

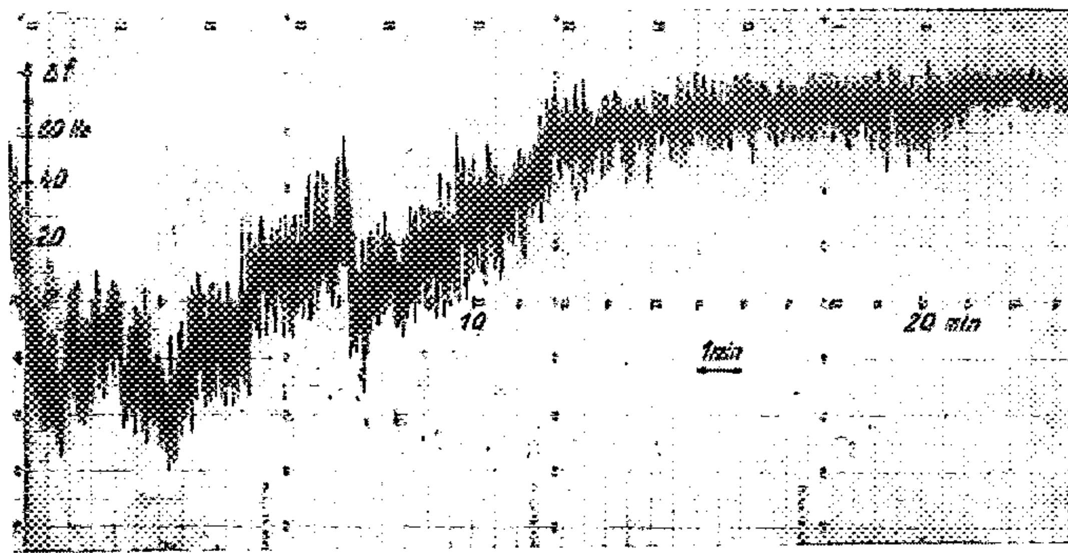



Fig. 3. — Enregistrement de la dérive de fréquence de l'oscillateur autodyne. $f_0 = 29{,}63$ MHz.

De ce fait, l'entraînement de fréquence qui en résulte en fonctionnement en maser est de 10 Hz, de sorte que sur les 50 Hz de dérive de la fréquence enregistrée, on peut considérer que 40 Hz seulement sont imputables à $f_0$ ce qui laisse espérer pour $B_0$ une stabilité meilleure de l'ordre de $1{,}3.10^{-6}$ sur 20 mn.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) C. Fric, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3602.
(2) M. Sauzade, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 205.
(3) H. Benoit et C. Fric, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1985 et 249, 1959, p. 80.
(4) H. Hahn, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1149.
(5) Gordon, Zeiger et Townes, *Phys. Rev. U. S. A.*, 99, 1955, p. 1265.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

SUPRACONDUCTIBILITÉ. — *L'existence probable des éléments supraconducteurs de température de transition extrêmement basse.* Note (*) de M. **Bruce Bailey Goodman**, transmise par M. Louis Néel.

L'examen de la distribution statistique, parmi les éléments supraconducteurs, du paramètre N(o)V de la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer, laisse supposer qu'un certain nombre d'éléments supraconducteurs de température de transition extrêmement basse reste à découvrir.

Dans la théorie de la supraconductibilité de Bardeen, Cooper et Schrieffer ([1]), on définit un paramètre d'interaction V qui représente la différence entre l'interaction électron-phonon, favorable à la supraconductibilité, et l'interaction électrostatique entre les électrons, qui est défavorable. Si la première est la plus forte, V est positif et le métal est supraconducteur avec une température de transition $T_c$ donnée par

$$T_c = \lambda\theta \exp\left(-\frac{1}{N(o)V}\right). \qquad (1)$$

Ici $\lambda$ est une constante numérique qu'on a admise voisine de 0,85 ([2]), $\theta$ est la température de Debye du réseau et N (o) est la densité d'états électroniques au niveau de Fermi pour un seul spin. Cependant, dans le cas des métaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques, ainsi que pour les terres rares, une forte interaction entre les spins des électrons s'ajoute à l'interaction V ([3]), tendant à empêcher le métal de devenir supraconducteur; pour simplifier cette Note nous nous proposons d'exclure de tels métaux de notre traitement.

Or, V est la différence entre deux termes du même ordre de grandeur ([2]), ([3]) dont chacun pourrait, vraisemblablement, varier d'une façon aléatoire dans l'ensemble des éléments, vu la complexité des facteurs qui les déterminent. Étant donnée cette circonstance spéciale on pourrait se demander si la distribution des valeurs de V des éléments métalliques est gaussienne. Il est, cependant, plus commode de se demander si les valeurs de N (o) V (que nous dénoterons par $\nu$) se répartissent d'une telle façon, ce qui semble également possible en l'absence, que nous avons vérifiée, d'aucune corrélation *globale* entre les valeurs de N (o) et V.

Parmi les éléments sur lesquels des études supraconductrices ont été faites ([4]) nous allons en considérer un certain nombre N, qui est de l'ordre de 50, pour lesquels nous ne pouvons pas exclure *a priori* l'existence possible d'une transition supraconductrice. Nous verrons que nos conclusions sont peu sensibles au choix exact de N. Pour les 22 éléments supraconducteurs connus les valeurs de $\nu$ ont déjà été calculées ([3]) à partir de l'équation (1); elles sont toutes supérieures à 0,15. Par contre, l'application de la même équation démontre que sensiblement $\nu < 0{,}15$ pour tous les autres éléments en question.

Si en effet, les valeurs de $\nu$ de ces N éléments se répartissent d'une façon parfaitement gaussienne le nombre $n$ dont la valeur $\nu \geq \nu_n$ peut s'écrire

$$n = \mathrm{N}\{1 - \Phi(y_n)\}, \tag{2}$$

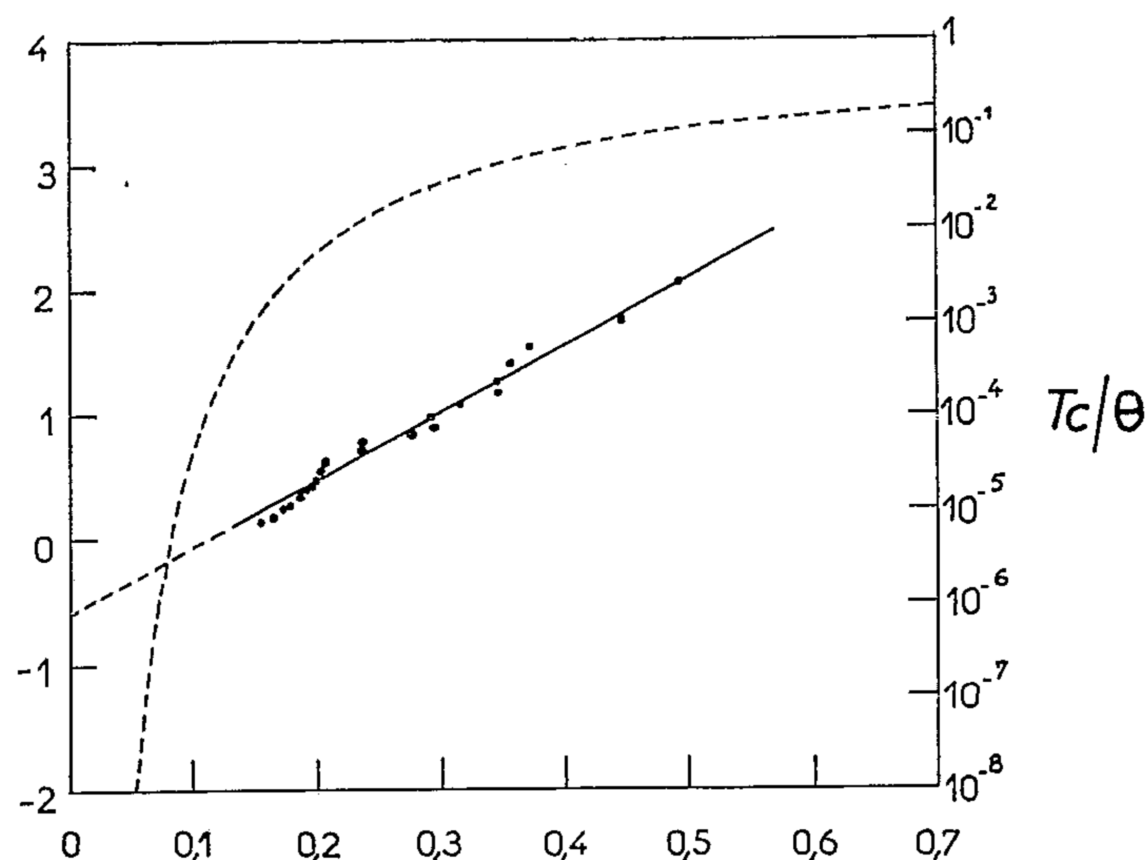
où

$$y_n = \frac{\nu_n - \nu_0}{\sigma}, \tag{3}$$

$\nu_0$ et $\sigma$ étant des paramètres de la distribution, et

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{x} e^{-\frac{u^2}{2}} du. \tag{4}$$

Nous avons arrangé les valeurs expérimentales de $\nu$ en ordre de grandeur décroissante : $\nu_1 > \nu_2 > \nu_3 > \ldots$ et nous avons porté (*fig.* 1),




$\nu_n$ en fonction de $y_n$ [défini par les équations (2) et (4) avec N = 50]. Le fait que nous retrouvons la droite de l'équation (3) démontre donc que les valeurs *connues* de $\nu$ font partie d'une distribution gaussienne.

En se servant des valeurs $\nu_0 = 0,11$ et $\sigma = 0,19$ qu'on déduit de la droite (*fig.* 1) et en faisant l'hypothèse que la distribution gaussienne reste valable pour $\nu < 0,15$ on peut calculer le nombre total des N éléments qui deviendraient supraconducteurs à des températures suffisamment basses. Ce nombre dépasse de 14 le nombre des éléments supraconducteurs actuellement connus. Toutefois, la courbe en traits interrompus (*fig.* 1), qui représente l'équation (1) démontre que, pour $\nu$ petit, $T_c/\theta$ décroît de plus en plus vite, et il faut donc se demander à quelles températures de nouvelles transitions supraconductrices seraient découvertes. En prenant $\theta = 100^\circ$ K nous trouvons que cinq éléments seulement deviendraient supraconducteurs au-dessus de $10^{-3}$ °K et seulement cinq de plus entre $10^{-6}$ et $10^{-3}$ °K.

Évidemment les conclusions de notre extrapolation de la distribution gaussienne doivent être considérées avec beaucoup de prudence. Mais d'une part, elles sont très peu sensibles au choix de N, car en refaisant les calculs avec N égale 40 ou 60, par exemple, nous trouvons toujours une relation linéaire entre $y_n$ et $\nu_n$ qui conduit sensiblement au même nombre de transitions à découvrir. D'autre part, il serait quand même surprenant que la distribution régulière mise en évidence par la figure 1 s'arrêtât brusquement à $\nu = 0,15$. En l'absence actuelle de calculs théoriques de $\nu$ pour la plupart des éléments il semble donc qu'en allant à des températures considérablement plus basses que celles obtenues couramment par la désaimantation adiabatique des sels paramagnétiques, il soit possible de trouver de nouveaux éléments supraconducteurs.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) J. Bardeen, L. N. Cooper et J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1175.
(2) P. Morel, *J. Phys. Chem. Solids*, 10, 1959, p. 277.
(3) D. Pines, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 280.
(4) D. Shœnberg, *Superconductivity*, 2e éd., Cambridge, 1952, p. 222.

*(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.)*

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Enregistrement des oscillations du rotor d'un alternateur couplé sur un réseau.* Note (*) de MM. **Émile Pillet** et **Marcel Sabatier**, transmise par M. Louis Néel.

Description d'un nouveau dispositif pour enregistrer les oscillations du rotor d'un alternateur couplé sur un réseau, en portant sur un écran cathodique une longueur proportionnelle à l'intervalle de temps entre deux impulsions.

La méthode consiste à faire apparaître sur un écran d'oscillographe deux points séparés par une longueur proportionnelle au déphasage angulaire de deux vecteurs représentant deux différences de potentiel sinusoïdales. Connaissant le facteur de proportionnalité entre la longueur et l'angle, on en déduit l'amplitude du déphasage.

— Le premier repère est associé en position à la grandeur sinusoïdale caractéristique du réseau $\vec{U}_R$ (vecteur différence de potentiel);

— De même, le deuxième est associé à la grandeur sinusoïdale caractéristique de l'alternateur $\vec{E}$ (vecteur force électromotrice).

L'intervalle séparant ces deux repères sur l'écran de l'oscillographe sera

$$l = v\,\Delta t,$$

$v$, vitesse de déplacement sur l'écran du faisceau électronique lumineux; $\Delta t$, temps séparant les deux impulsions obtenues à partir de $\vec{U}$ et $\vec{E}$.

Le facteur $k$ de proportionnalité entre les angles et la longueur mesurée aura pour valeur

$$k = \frac{\omega}{v},$$

$\omega$, vitesse angulaire des vecteurs $\vec{U}$ et $\vec{E}$.

La réalisation pratique se présente ainsi :

— Le signal sinusoïdal fourni par le réseau est appliqué à un ensemble électronique amplificateur-écréteur-basculeur-dérivateur. L'impulsion positive obtenue déclenche le balayage de l'oscillographe, mais la trace du faisceau électronique sur l'écran est rendue invisible par un réglage approprié de la luminosité.

— Un alternateur tachymétrique accouplé directement au rotor de l'alternateur étudié délivre un signal périodique de même fréquence que celle de l'alternateur principal. Ce signal traverse un déphaseur réglable, puis est modifié par un ensemble électronique semblable au premier. On obtient finalement une impulsion négative.

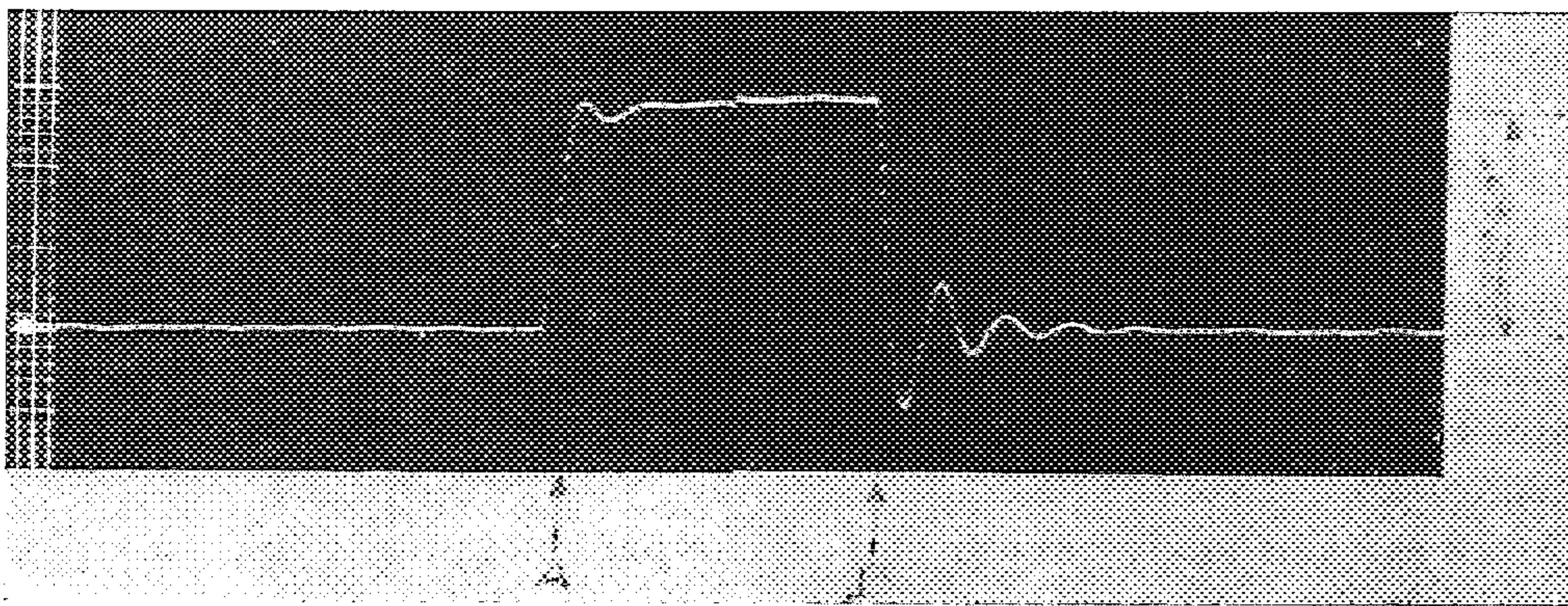
Appliquée à la cathode du tube écran de l'oscillographe, cette impulsion renforce un court instant la trace du faisceau électronique sur l'écran, et un point brillant apparaît. Une caméra à déroulement vertical enre-

gistre les déplacements latéraux du point brillant. Un point apparaissant à chaque période, la courbe enregistrée est en pointillés. La sensibilité de ce dispositif est fonction de la vitesse de balayage.

Une vitesse de 1 cm/μs fournit la possibilité de mesurer les petites oscillations du rotor, l'alternateur fonctionnant en régime permanent : 1 cm sur l'écran correspond à moins de 2/100$^{e}$ de degré électrique pour une fréquence de 50 p/s (bruit de fond dû aux fluctuations de la fréquence du secteur).

De même, un décrochage de l'alternateur peut être enregistré, en choisissant une vitesse plus lente.

La précision de la mesure de l'amplitude des déplacements angulaires dépend de la précision dans l'étalonnage de la base de temps de l'oscillographe. La précision de la mesure des temps dépend de la précision de la vitesse de déroulement du film enregistreur, mais le tracé pointillé de la courbe fournit à cette mesure un élément très précis de vérification, l'intervalle entre chaque point de la courbe étant égal à la durée d'une période des vecteurs $\vec{E}$ et $\vec{U}$.




L'enregistrement a été effectué sur une machine triphasée, tétrapolaire, de puissance 10 kW fonctionnant en moteur synchrone avec l'amortisseur transversal seul.
A. Augmentation brutale de la charge. (La puissance absorbée passe de 4,4 à 8,8 kW.)
B. Diminution brutale de la charge. (La puissance absorbée passe de 8,8 à 4,4 kW.)
Le décalage angulaire entre ces deux états de fonctionnement en régime permanent représente 22° 40′.

*Applications.* — L'enregistrement donné en exemple permet de constater l'influence très nette de la charge sur l'amortissement des oscillations. On peut de même étudier l'effet de différents modèles d'amortisseurs. Le même dispositif peut s'appliquer à toutes les machines synchrones (moteurs synchrones et commutatrices).

(*) Séance du 18 janvier 1960.

OPTIQUE. — *Détermination photoélectrique de la position des lignes neutres d'un milieu faiblement biréfringent.* Note (*) de MM. HAROLD WAYLAND et JACQUES BADOZ, présentée par M. Gustave Ribaud.

La détermination de la position des isoclines d'un milieu anisotrope devient d'autant plus difficile que le milieu est moins biréfringent. Dans les deux analyseurs photoélectriques décrits, le courant photoélectrique, modulé alternativement, est rendu proportionnel à l'angle à mesurer. Ces montages photoélectriques sont comparés aux analyseurs visuels correspondants.

1. Pour déterminer la position des isoclines ($n_1$ et $n_2$) d'un milieu faiblement biréfringent (angle de phase, $\delta$) la méthode d'extinction la plus simple (*fig.* 1, $\beta \to 0$) est peu précise; le flux $\Phi$, émergeant de l'analyseur A, proportionnel à $\beta^2.\delta^2$, passe en effet par un minimum peu net

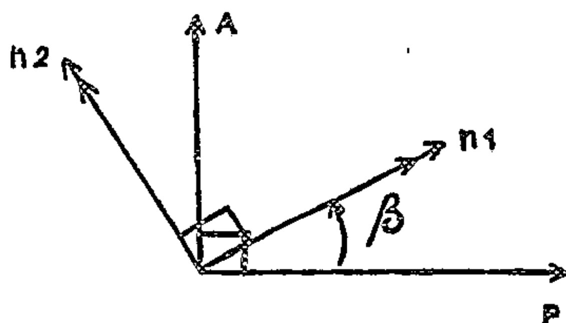



Fig. 1.

P, polariseur; A, analyseur; $n_1$, $n_2$, lignes neutres du milieu étudié.

lorsque $\beta \to 0$ (détection quadratique). La précision de cette détermination peut être notablement améliorée si $\Phi$ peut être rendu proportionnel *à la fois* à l'angle $\beta$, à mesurer et à la biréfringence $\delta$, (détection linéaire) (1).

Dans certains analyseurs visuels on compare simultanément deux plages dont l'éclairement est proportionnel à $\beta\,\delta$ (2), (3). Dans les montages photoélectriques « dynamiques » cette comparaison est effectuée alternativement grâce à la modulation du phénomène. L'amplification alternative et la détection synchrone du courant photoélectrique assurent alors une bonne sensibilité (1), (4). Divers analyseurs peuvent ainsi être imaginés.

2. Entre un polariseur (P) et un analyseur (A), croisés (*fig.* 2) on place à la suite : le milieu étudié (angle de phase, $\delta$; angle d'isocline, $\beta$), une lame $\Lambda/4$ (angle de phase, $\pi/2$; angle d'isocline nul) un milieu de pouvoir rotatoire $\gamma$. Si l'on néglige la lumière parasite le flux $\Phi$, émergeant de l'analyseur, a alors pour expression

$$(1)\qquad \frac{2\Phi}{\Phi_0} = 1 - \cos\gamma(\cos^2 2\beta + \sin^2 2\beta\cos\delta) - \underline{\sin 2\gamma.\sin 2\beta.\sin\delta}.$$

Pour $\beta$ et $\delta$ petits, le terme souligné est bien proportionnel à $\beta\,\delta$.

L'analyseur biplage de Jerrard (2) comprend ainsi, outre la lame $\Lambda/4$, une bilame dont une moitié introduit une rotation $\gamma$ des vibrations et

l'autre moitié une rotation $-\gamma$. La différence de luminance des deux plages est alors proportionnelle à $2 \sin 2\gamma \sin 2\beta \sin \delta \simeq 4 \beta \delta \sin 2\gamma$.

Dans le montage photoélectrique il faudra moduler le pouvoir rotatoire $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$, par exemple à l'aide d'une cellule de Faraday alimentée en courant alternatif. Un amplificateur sélectif accordé sur $\omega$ et une détection synchrone permettront de ne mesurer que le signal d'amplitude

$$\Phi_S = 2\Phi_0 . \beta . \delta . J_1(2\gamma_0) . \sin \omega t. \tag{2}$$

La sensibilité sera limitée par le bruit schot de la photocellule dû principalement aux termes constants $\Phi_B$ de $\Phi$ : $2\Phi_B \simeq \Phi_0[1 - J_0(2\gamma_0)]$, $J_1$ et $J_0$ sont les fonctions de Bessel d'ordre 0 et 1 ; $\beta$ et $\delta$ sont supposés petits. Le rapport signal/bruit est alors proportionnel à

$$\frac{S}{B} = 2\sqrt{2}\Phi_0^{\frac{1}{2}} . \beta . \delta . R, \qquad \text{avec} \quad R = \frac{J_1(2\gamma_0)}{[1 - J_0(2\gamma_0)]^{\frac{1}{2}}}. \tag{3}$$

Le rapport R varie peu avec $\gamma_0$ et reste voisin de 1. Il suffit de prendre $\gamma_0$ assez grand pour que la lumière parasite due à l'imperfection du montage reste négligeable devant les autres termes de (1).

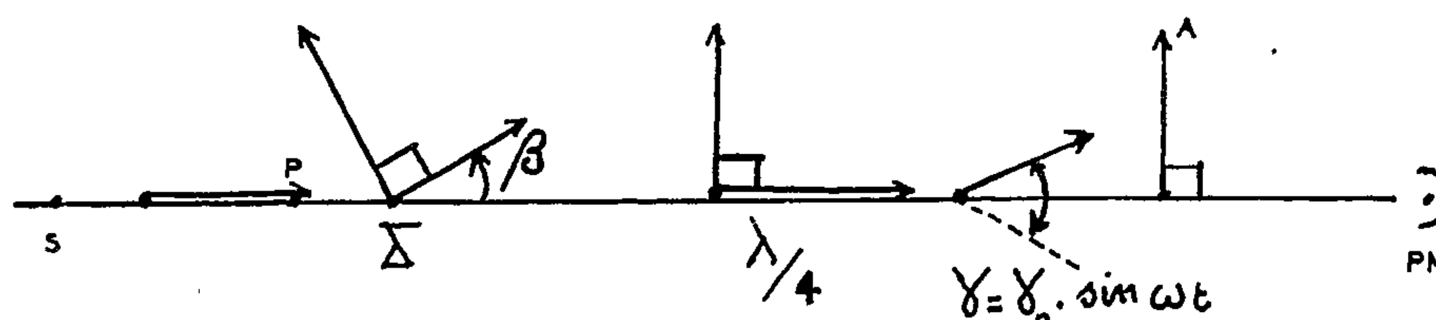



Fig. 2.

Le rapport signal/bruit est bien proportionnel à l'angle $\beta$ à mesurer, il est d'autant plus grand que l'angle de phase du milieu et le flux $\Phi_0$, issu de la source sont plus grands.

Cette méthode est préférable à celle décrite récemment par l'un de nous [1] car, pour un même signal, le bruit est ici plus faible.

3. Entre un polariseur P et un analyseur A croisés (*fig.* 3) on place le milieu à étudier (angle de phase, $\delta$; angle d'isocline, $\beta$) et un second milieu biréfringent (angle de phase, $\gamma$; angle d'isocline, $\alpha$). Si l'on néglige la lumière parasite, le flux $\Phi$, émergeant de l'analyseur a pour expression

$$\begin{aligned}\frac{2\Phi}{\Phi_0} = 1 &- (\cos^2 2\beta + \sin^2 2\beta \cos\delta)(\cos^2 2\alpha + \sin^2 2\alpha \cos\gamma) \\ &- \sin 2\beta \cos 2\beta (1 - \cos\delta) \sin 2\alpha \cos 2\alpha (1 - \cos\gamma) + \underline{\sin 2\beta . \sin\delta . \sin 2\alpha . \sin\gamma}.\end{aligned} \tag{4}$$

Le dernier terme est encore proportionnel à $\beta . \delta$ (pour $\beta$, $\delta$ petits).

Pour constituer un analyseur biplage, Cerf [3] utilise, en lumière blanche, une bilame de Bravais (angle d'isocline, $\alpha$; angle de phase, $\gamma$, pour une des plages et $-\gamma$, pour l'autre). On peut voir que les différences de lumi-

nance entre les deux plages pour les radiations rouges, $\Delta\Phi_R$, et bleues, $\Delta\Phi_B$, sont proportionnelles à $\beta\,\delta$ et de signe opposés

$$\Delta\Phi_R = 2\Phi_{0R}.\sin 2\alpha.\sin 2\beta.\sin\delta.|\sin\gamma_R|,$$
$$\Delta\Phi_B = -2\Phi_{0B}.\sin 2\alpha.\sin 2\beta.\sin\delta.|\sin\gamma_B|.$$

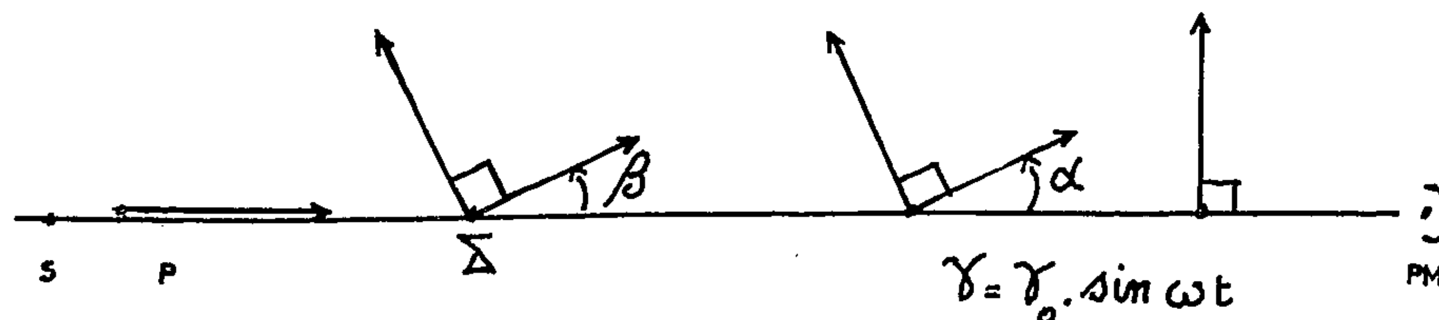



Fig. 3.

Dans un montage photoélectrique l'angle de phase sera modulé $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$, grâce à la biréfringence électrique d'un cristal par exemple [5]. Le signal mesuré comme précédemment (§ 2) a pour expression

$$(5) \qquad \Phi_S = 2\Phi_0.\beta.\delta.\sin 2\alpha.J_1(\gamma_0).\sin\omega t.$$

Le rapport signal/bruit est maintenant proportionnel à

$$(6) \qquad \frac{S}{B} = 2\sqrt{2}\,\Phi_0^{\frac{1}{2}}.\beta.\delta.\frac{J_1(\gamma_0)}{[1 - J_0(\gamma_0)]^{\frac{1}{2}}}.\frac{1}{[1 - 2\beta\,\text{ctg}\,\alpha(1-\cos\delta)]^{\frac{1}{2}}},$$

$J_0$ et $J_1$ sont les fonctions de Bessel d'ordre 0 et 1, $\beta$ et $\delta$ sont petits La dernière fraction de l'expression est alors sensiblement égale à 1 dès que $\alpha$ est assez grand (par exemple $\alpha = \pi/4$). L'expression (6) est alors formellement identique à (5) et les mêmes conclusions sont valables.

5. Les montages « dynamiques » décrits ont des performances équivalentes. Ils peuvent être considérés comme la transposition d'analyseurs visuels biplage connus [2], [3], mais le remplacement des méthodes visuelles par des méthodes photoélectriques permet d'espérer une amélioration des conditions de la mesure [6].

(*) Séance du 11 janvier 1960.

(1) H. WAYLAND, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1228.
(2) H. G. JERRARD, *J. Opt. Soc. Amer.*, 46, 1956, p. 259.
(3) R. CERF, *Rev. Optique*, 29, 1950, p. 200.
(4) B. H. ZIMM, *Rev. Sc. Instr.*, 29, 1958, p. 360.
(5) B. H. BILLINGS, *J. Opt. Soc. Amer.*, 39, 1949, p. 797.
(6) J. BADOZ, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 143 A.

(*California Institute of Technology*;
*Division of Engineering, Pasadena, U. S. A.*
*et École Supérieure de Physique et Chimie Paris*, 5e.)

OPTIQUE. — *Tentatives d'interprétation théorique des variations de certaines propriétés optiques des couches métalliques très minces, en fonction de divers paramètres.* Note (*) de M. **Jean-Paul David**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans une Note récente [1], nous avons étudié un modèle structural de couche métallique mince granulaire, dans lequel la couche est constituée de cristallites métalliques en forme d'ellipsoïdes de révolution répartis sur le support suivant une loi statistique de distribution. Nous avons donné les expressions des amplitudes réfléchies $\mathcal{A}$ et $\mathcal{A}'$ et de l'amplitude transmise $\mathcal{B}$ par la couche recevant sous incidence normale une onde électromagnétique plane d'amplitude unité.

$$\mathcal{A} = (1-\tau)r - \frac{j\pi}{\varepsilon_0\lambda}(1+r)\int G(f)P(f)\,df = \mathcal{E}_S + \mathcal{E}_C = \sqrt{\mathcal{R}}\,e^{j\varphi_r},$$

$$\mathcal{A}' = -(1-\tau)r - \frac{j\pi}{\varepsilon_0\lambda}(1+r)(1-r)\int G(f)P(f)\,df = \mathcal{E}'_S + \mathcal{E}'_C = \sqrt{\mathcal{R}'}\,e^{j\varphi'_r},$$

$$\mathcal{B} = (1-\tau)(1+r) - \frac{j\pi}{\varepsilon_0\lambda}(1+r)^2\int G(f)P(f)\,df = \mathcal{E}''_S + \mathcal{E}''_C = \sqrt{\frac{\mathcal{T}}{n_S}}\,e^{j\varphi_t},$$

(les divers paramètres et fonctions ont été définis précédemment. Rappelons que $\tau$ représente la surface occupée par le métal sur 1 cm² de support et G ($f$) est la fonction de distribution des cristallites sur le support). Le premier terme donne la contribution du support et sera représenté par $\mathcal{E}_S$, $\mathcal{E}'_S$, $\mathcal{E}''_S$. Le deuxième donne celle des cristallites et sera représenté par $\mathcal{E}_C$, $\mathcal{E}'_C$, $\mathcal{E}''_C$. Les expressions précédentes permettent en principe de déterminer les coefficients de réflexion et de transmission et les variations de phase à la réflexion et à la transmission. En pratique, le calcul de ces grandeurs nécessiterait la connaissance de la distribution statistique des grains, tout au moins de G ($f$) et $\tau$. Or, la détermination expérimentale de ces paramètres semble très difficile.

Dans le but de comparer les résultats théoriques aux données expérimentales, il nous a paru raisonnable de nous donner des distributions statistiques G ($f$) et $\tau$ acceptables.

1. *Étude d'une loi de répartition* G ($f$). — Nous avons pris pour G ($f$) la fonction simple $G(f) = e_m/2\Delta f$ pour $\bar{f} - \Delta f < f < \bar{f} + \Delta f$ et $G(f) = 0$ à l'extérieur de cet intervalle. La fonction G ($f$) est donc déterminée par la donnée des deux paramètres $\bar{f}$ et $\Delta f$. Nous aurons donc

$$\int G(f)P(f)\,df = \frac{e_m}{2\Delta f}\int_{\bar{f}-\Delta f}^{\bar{f}+\Delta f} P(f)\,df.$$

Nous avons calculé dans le cas de couches d'argent l'intégrale $\int P(f)\,df$

pour les quatre longueurs d'onde 4 358, 4 800, 5 461, 5 780 Å en prenant pour $\bar{f}$ les valeurs 0,15, 0,20, 0,25, 0,30 et pour $\Delta f$ les valeurs 0,05, 0,10, 0,15. Nous avons tracé les courbes donnant en fonction de $\bar{f}$, le module $\rho$ et l'argument $\theta$ de l'intégrale pour diverses valeurs de $\Delta f$ et de $\lambda$. Ces courbes seront publiées ailleurs. L'examen de ces courbes montre, par exemple, que, pour $\Delta f = 0{,}10$, $\rho$ et $\theta$ augmentent en valeur absolue lorsque $\bar{f}$ et $\lambda$ diminuent. Nous allons essayer d'interpréter théoriquement les variations des facteurs de réflexion et de transmission, et des variations de phase avec certains paramètres tels que l'épaisseur massique et la longueur d'onde.

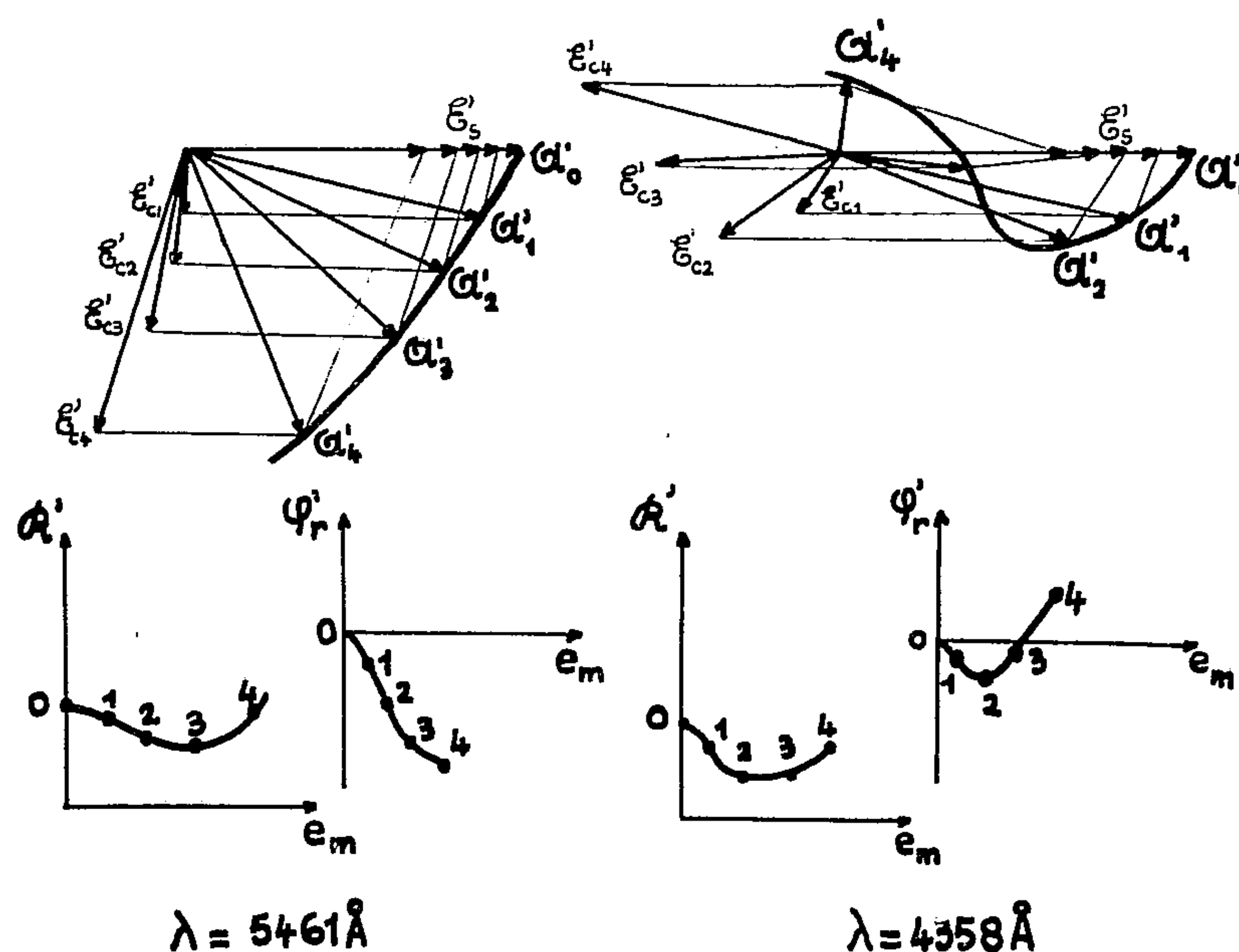



Fig. 1. — Construction des amplitudes complexes réfléchies.

2. *Tentative d'explication théorique de variations de* $\mathcal{R}$, $\mathcal{R}'$, $\mathcal{T}$, $\varphi_r$, $\varphi'_r$, $\varphi_t$ *avec l'épaisseur.* — Nous ferons cette étude pour les deux longueurs d'onde $\lambda = 5\,461$ et 4 358 Å. Lorsque l'épaisseur massique $e_m$ augmente, $\tau$ augmente. Les vecteurs $\mathcal{E}_S$, $\mathcal{E}'_S$, $\mathcal{E}''_S$ diminuent comme $(1 - \tau)$; leurs phases sont respectivement $\pi/2$, 0, 0, les vecteurs $\mathcal{E}_C$, $\mathcal{E}'_C$, $\mathcal{E}''_C$ augmentent avec $e_m$ pour un $\bar{f}$ et un $\Delta f$ donnés; leurs phases sont égales à $(-\pi/2 - |\theta|)$. En réalité, lorsque $e_m$ croît, les grains, nous pensons, ont tendance à devenir de taille plus importante, surtout pour les dimensions parallèles au support; $\bar{f}$ doit donc diminuer lorsque $e_m$ croît, ce qui entraîne une augmentation de $|\theta|$.

Tenant compte de ces considérations, nous avons construit les amplitudes réfléchies et transmises pour des valeurs croissantes de $e_m$. Nous avons pu ainsi montrer par cette méthode que :

— le facteur de réflexion $\mathcal{R}$ augmente avec l'épaisseur;

— la variation relative de phase à la réflexion $\varphi_r$ est une avance qui croît avec l'épaisseur, mais peut présenter un maximum et décroître;

— le facteur de réflexion $\mathcal{R}'$ présente un minimum qui a lieu lorsque les deux vecteurs composants $\mathcal{E}'_s$ et $\mathcal{E}'_c$ sont égaux (*fig.* 1);

— le minimum est plus faible pour $\lambda = 4\,358$ Å car l'angle des vecteurs $\mathcal{E}'_s$ et $\mathcal{E}'_c$ est plus grand;

— la variation relative de phase à la réflexion $\varphi'_r$ est, pour $\lambda = 5\,461$ Å, un retard croissant avec $e_m$. Il n'en est plus de même pour $\lambda = 4\,358$ Å elle peut commencer à être un retard puis devenir une avance;

— le facteur de transmission $\mathcal{T}$ décroît avec $e_m$. Pour $\lambda = 4\,358$ Å, la courbe de variation de $\mathcal{T}$ avec $e_m$ peut présenter un minimum puis un maximum;

— la variation de phase $\varphi_t$ est un retard très faible.

Ces conclusions qualitatives sont en assez bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus, en particulier pour les variations de $\mathcal{R}$, $\mathcal{R}'$, $\mathcal{T}$ et $\varphi'_r$ dans le cas de l'argent (2), (3), (4).

3. *Tentative d'explication théorique des variations de* $\mathcal{R}$, $\mathcal{R}'$, $\mathcal{T}$ *avec* $\lambda$. — Nous avons calculé pour les longueurs d'onde 5 780, 5 461, 4 800 et 4 358 Å, les valeurs de $\mathcal{R}$, $\mathcal{R}'$, $\mathcal{T}$, $\varphi_r$, $\varphi'_r$, $\varphi_t$ pour une couche définie arbitrairement par $e_m = 1$ mμ; $\tau = 0{,}05$; $\Delta f = 0{,}10$; $\bar{f} = 0{,}20$. Le calcul donne :

| $\lambda$ (Å). | $\mathcal{R}$. | $\mathcal{R}'$. | $\mathcal{T}$. | $\varphi_r$. | $\varphi'_r$. | $\varphi_t$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 780...... | 0,044 | 0,036 | 0,84 | 0,037 $\lambda$ | −0,050 $\lambda$ | −0,009 $\lambda$ |
| 5 461...... | 0,048 | 0,033 | 0,81 | 0,042 $\lambda$ | −0,061 $\lambda$ | −0,011 $\lambda$ |
| 4 800...... | 0,080 | 0,011 | 0,785 | 0,025 $\lambda$ | −0,092 $\lambda$ | −0,008 $\lambda$ |
| 4 358...... | 0,067 | 0,080 | 0,77 | 0,015 $\lambda$ | −0,061 $\lambda$ | −0,005 $\lambda$ |

On retrouve ici encore des variations qui rappellent les courbes $\mathcal{R}(\lambda)$, $\mathcal{R}'(\lambda)$, $\mathcal{T}(\lambda)$ trouvées expérimentalement (5). En particulier, on retrouve le fait que les couches de très faible épaisseur sont jaune orangé par transmission ($\mathcal{T}$ croissant avec $\lambda$) alors qu'elles présentent par réflexion (côté air) des teintes olivâtres ($\mathcal{R}$ maximum vers 5 000 Å).

*En résumé*, il est donc possible, à l'aide de ce modèle théorique, de retrouver de façon qualitative (et même parfois quantitative, à condition de choisir convenablement $\bar{f}$, $\Delta f$ et $\tau$) certaines variations de $\mathcal{R}$, $\mathcal{R}'$, $\mathcal{T}$ en fonction de divers paramètres. L'accord avec les expériences est satisfaisant. Néanmoins, tous les calculs reposent sur la donnée de grandeurs telles G ($f$) et $\tau$ que l'expérience ne nous a pas encore livrées.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) P. Dumontet et J. P. David, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 518.

(2) M. Perrot et J. P. David, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 194.

(3) M. Perrot et J. P. David, J. Koch et M. T. Saugier, *Publ. scient. Univ. Alger*, 11, n° 1, 1956, p. 181.

(4) M. Perrot et J. Tortosa, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1347.

(5) J. P. David, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1139.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude expérimentale par une méthode nouvelle des retards absolus dans la biréfringence électrique des liquides. Électrostriction.* Note (*) de M. **Jacques Minard**, présentée par M. Gustave Ribaud.

*Introduction.* — Un champ électrique E crée une anisotropie dans l'orientation moléculaire d'un diélectrique liquide et le rend biréfringent (effet Kerr). La biréfringence proprement dite $n_e - n_0$ a fait l'objet de nombreux travaux, elle se mesure avec des champs électriques permanents et des sources de lumière continues. Par contre, la mesure des retards absolus $n_e - n$ et $n_0 - n$ présente de grandes difficultés en raison de leur ordre de grandeur très faible ($10^{-7}$) et surtout par suite de l'impossibilité apparente de supprimer les phénomènes parasites, électrostriction et effet Joule qui provoquent des variations d'indice de grande importance.

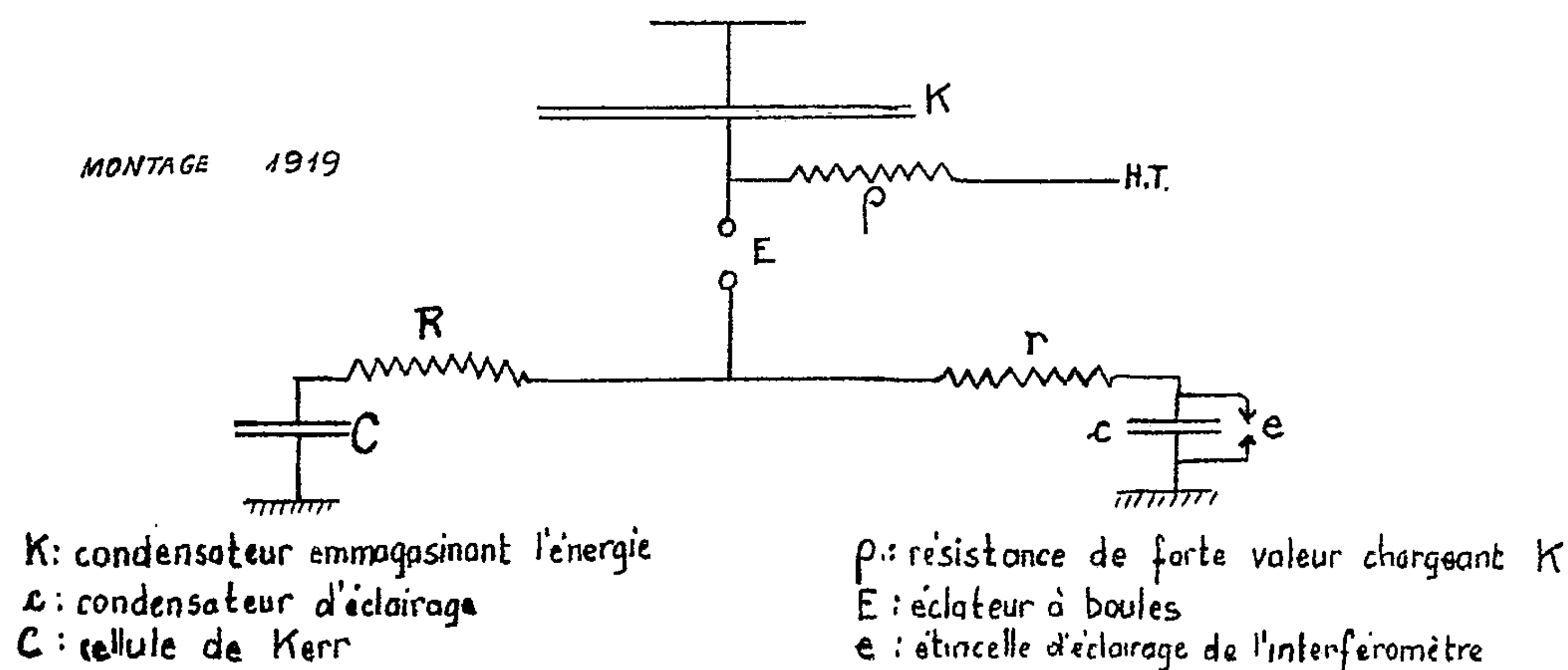



Fig. 1.

L'intérêt de la mesure de ces retards absolus était néanmoins très grand, Langevin ayant montré en 1910 que l'orientation moléculaire due au champ électrique, compte tenu de la loi d'équipartition des énergies, exigeait $(n_e - n)/(n_0 - n) = -2$.

M. Pauthenier [1] a le premier trouvé, en 1919, une méthode de mesure efficace dont voici le principe :

1° Le champ électrique n'est appliqué que pendant un temps court (1 μs) pour éviter les conséquences de l'électrostriction et de l'effet Joule.

2° La variation d'indice est mesurée par un interféromètre à faisceaux séparés éclairé avec une étincelle brève pendant la durée du champ. Les condensateurs sont ensuite immédiatement déchargés.

3° Une répétition de 20 c/s permet une observation visuelle du déplacement des franges par suite de la persistance des impressions rétiniennes.

Le circuit électrique comprenait deux circuits RC et *rc* de constantes de temps différentes suivant le schéma ci-après.

En modifiant les valeurs de RC et *rc*, la durée d'application du champ était augmentée, ce qui permettait l'étude de l'électrostriction.

Nous avons cherché à poursuivre les recherches dans ce domaine en employant des méthodes permettant de supprimer certains défauts comme la variation du champ appliqué à la cellule due à l'éclateur E et à étendre le champ des applications possibles.

*Recherches nouvelles.* — Le champ électrique est appliqué par un générateur d'impulsions électronique, alors qu'un autre générateur de haute

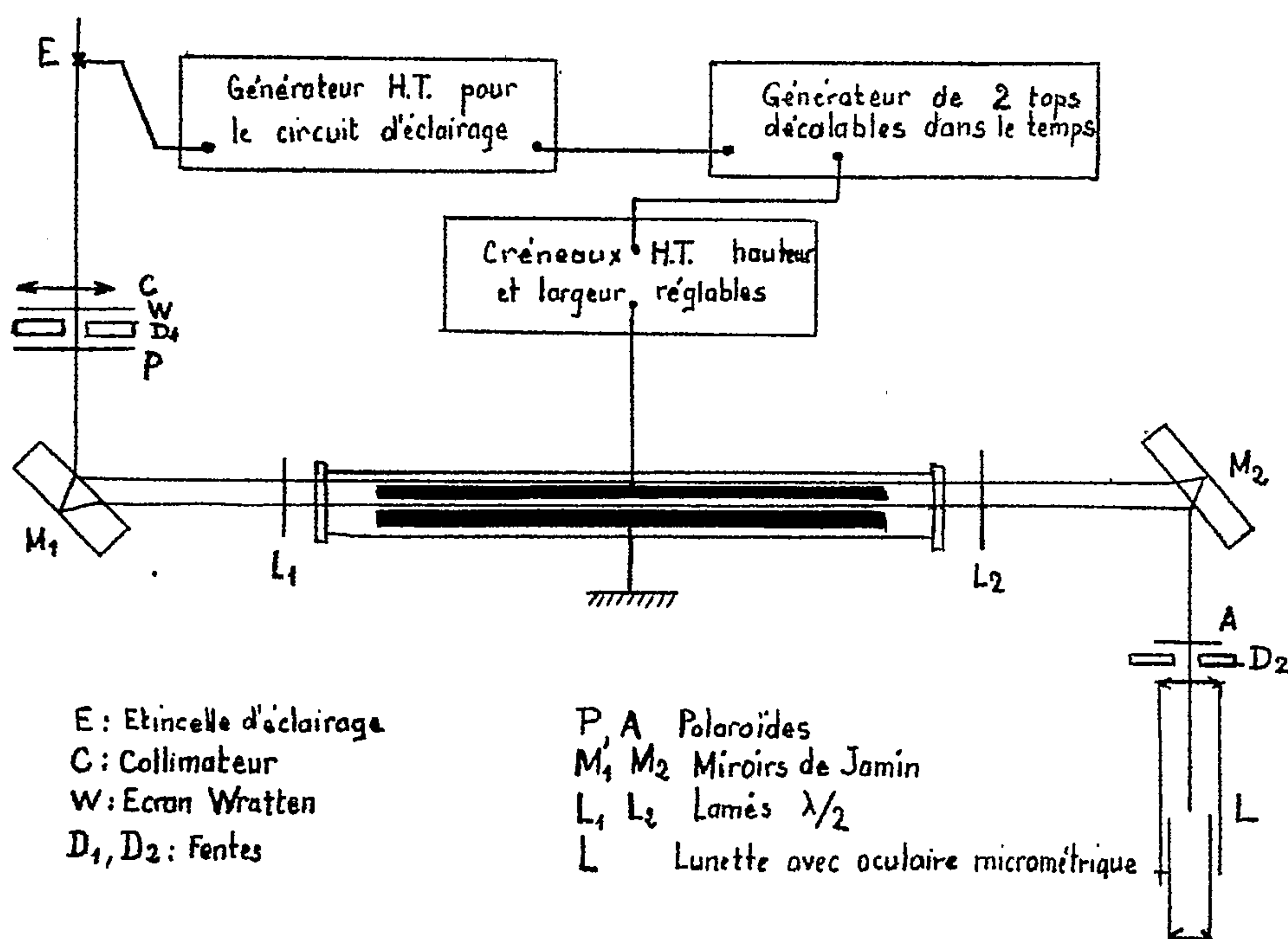



Fig. 2.

tension, asservi en temps au premier, provoque l'étincelle d'éclairage pour l'interféromètre.

Le générateur d'impulsions relié à la cellule de Kerr permet d'appliquer à l'une des électrodes une tension variable de 0 à 28 kV suivant le profil d'un créneau. Le temps de montée et de descente est de l'ordre de la microseconde, le toit est plat, d'une durée réglable de 1 à 50 μs.

L'éclairage est produit par un éclateur aux bornes d'une capacité de 1000 pF chargée par un générateur d'impulsions de 12 kV.

Un générateur de deux tops décalables dans le temps déclenche les deux générateurs précédents. La répétition peut varier de 20 à 200 c/s.

Ces appareils électroniques ont été réalisés au Laboratoire des Hautes Tensions par M. Verrier.

Le dispositif optique est semblable à celui déjà utilisé : il comporte deux miroirs de Jamin $M_1$, $M_2$ donnant des faisceaux séparés de 2 cm qui

passent tous les deux à l'intérieur du liquide l'un dans le champ, l'autre en dehors.

Les deux polarisations de la lumière rendue suffisamment monochromatique par un écran W, sont obtenues par les polaroïdes P, A et deux lames $\lambda/2$ en mica $L_1$ et $L_2$. A l'entrée et à la sortie de l'interféromètre la vibration lumineuse est toujours verticale afin que la transmission de la lumière par $M_1$ et $M_2$ soit maximum, alors qu'à la traversée de la cuve la vibration est soit verticale, soit horizontale suivant les positions des lames $L_1$ et $L_2$.

Des fentes $D_1$ et $D_2$ délimitent les faisceaux utiles. L'observation des franges se fait, soit à l'œil avec une lunette L munie d'un oculaire micrométrique, soit par enregistrement photographique.

*Résultats obtenus.* — L'ensemble des appareils fonctionne avec stabilité, la régularité du déclenchement des étincelles est de l'ordre de 1/4 de microseconde. Les franges observées dans l'interféromètre sont maintenant nettes fixes et horizontales permettant une précision de pointé de $\lambda/20$.

Le déplacement des franges est proportionnel au carré de la tension. Avec le nitrobenzène, on a obtenu les résultats suivants : tension, 20,5 kV; déplacement des franges, 2 pour $n_0 - n - 4$ pour $n_e - n$.

Nous pensons améliorer la précision des résultats avec un enregistrement photographique. Une lentille cylindrique à génératrices verticales améliore la brillance des images.

APPLICATION A L'ÉLECTROSTRICTION. — En augmentant les temps d'application du champ on met en évidence l'électrostriction. Plusieurs mesures ont été faites par M. Pauthenier pour différents liquides. Une différence entre les valeurs calculées par la théorie (MM. Bruhat et Pauthenier) et les valeurs observées avait été trouvée pour un liquide biréfringent comme le sulfure de carbone, alors que l'accord était bon avec d'autres liquides peu biréfringents. Nous pensons refaire ces mesures avec plus de précision.

Deux moyens sont possibles :

— Mesurer les retards absolus à différents moments de l'application du champ et en déduire l'électrostriction (méthode de M. Pauthenier).

— Pour les liquides suffisamment isolants, appliquer le champ de façon quasi continue et suivre la variation des indices lors de la coupure brutale de celui-ci.

Il doit ainsi être possible de déterminer si l'anomalie observée est due à un défaut de la théorie ou si elle peut s'expliquer par des causes expérimentales.

(*) Séance du 18 janvier 1960.
(1) *Thèse*, Paris, 1919, parue aux *Annales de Physique*.

(*Laboratoire des hautes tensions du C. N. R. S.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur la possibilité de provoquer une migration dirigée d'excitons.* Note de MM. **Serge Nikitine** et **Hermann Haken**, transmise par M. Gabriel Foëx.

L'énergie d'un exciton dans un champ magnétique est comparée à l'énergie thermique aux très basses températures. Les forces agissant sur un exciton dans un gradient de champ magnétique, petites pour des excitons diamagnétiques, plus grandes pour des excitons paramagnétiques, pourraient produire leur migration dirigée. On suggère des expériences relatives aux effets prévus.

Les excitons peuvent être créés dans un cristal, soit par irradiation avec de la lumière de fréquence absorbée dans la raie excitonique correspondante, soit par recombinaison éventuelle d'électrons et trous photoélectriques. Dans ces deux processus, l'exciton est créé avec une vitesse initiale nulle ou très faible. Mais l'interaction des excitons avec les phonons provoque ensuite une agitation thermique des excitons et leur communique une répartition statistique de vitesses. Ceci produit alors une thermodiffusion des excitons dans le cristal. Dans des expériences ingénieuses, M. Balkanski et J. Broser (1), G. Diemer, G. J. Van Gurp et W. Hoogenstraten (2) ont tenté de mettre en évidence cette migration d'excitons. Bien que ces expériences donnent lieu à des contestations, relevons qu'on a signalé des libres parcours moyens $l \simeq 3$ mm (!) (tout au moins pour un cristal particulier de Cds) et des durées de vie de l'ordre de $\tau \simeq 10^{-4}$ s. Optiquement, à partir des largeurs des raies, on détermine des durées de vie de l'ordre de $10^{-14}$ à $10^{-12}$ s. Mais il est probable que ces deux durées de vie n'ont pas la même signification.

En admettant le bien-fondé des expériences sur la migration, il nous a paru intéressant de voir s'il est possible de produire une migration dirigée d'excitons. Ceci présenterait un intérêt certain et serait susceptible d'apporter un facteur nouveau, peut-être décisif, dans la controverse existant actuellement.

On peut, en effet, songer à produire cette diffusion dirigée d'excitons d'après le mécanisme suivant. Considérons un exciton de Mott-Wannier dans un état S. Un tel exciton est constitué d'un électron et d'un trou qui parcourent des orbites qui peuvent être de même diamètre. Celui-ci peut être de plusieurs dizaines d'angströms et plus. Il en résulte que ces excitons sont fortement diamagnétiques. Dans un état S, le moment orbital est nul. Le moment résultant du spin, du trou et de l'électron peut être nul si les deux se compensent (paraexciton) ou diffère de zéro si le spin du trou est supérieur au spin de l'électron ou si les deux spins sont parallèles (orthoexciton). Ainsi, nous voyons que les excitons peuvent être, soit fortement diamagnétiques, soit paramagnétiques.

Nous voudrions montrer que dans ces conditions, on doit pouvoir provoquer une migration mesurable d'excitons en les créant dans un

cristal soumis à un champ magnétique avec un fort gradient. Nous avons effectué un certain nombre de calculs à ce sujet qui seront publiés ultérieurement. Nous nous bornerons à illustrer l'idée suggérée ci-dessus par quelques évaluations dans des cas favorables. On montre que l'énergie d'un exciton diamagnétique dans un champ magnétique est

$$\partial E_{H} = \frac{e^2}{2c^2}\left\{\frac{1}{M} - \frac{\Delta^2}{\mu}\right\}(\bar{r})^2 H^2,$$

où $e$ est la charge de l'électron, $c$ la vitesse de la lumière, $M = m_e^* + m_t^*$ la masse totale de l'exciton, $\mu = m_e^* m_t^*/(m_e^* + m_t^*)$ sa masse réduite, $\Delta = (m_e^* - m_t^*)/(m_e^* + m_t^*)$ ($m_e^*$ et $m_t^*$, masses de l'électron et du trou), H le champ magnétique, $\bar{r}$ le rayon moyen des orbites. Posons $m_e^* = m_t^*$, $\Delta = 0$. On a trouvé des valeurs de $r$ de l'ordre de 20 Å pour la première orbite ($n = 1$) de l'exciton dans Cu I ([3]). Nous allons admettre que $(\bar{r})^2 = n^4 . 4 . 10^{-14}$ cm² où $n$ est le nombre quantique de l'exciton; posons H = 25 000 Oe. On trouve alors une énergie de l'exciton

$$\partial E_{H} \simeq 2,5\, n^4 . 10^{-18} \text{ ergs.}$$

L'énergie thermique aux très basses températures est $kT \simeq 10^{-16}$ ergs. On voit donc que l'énergie $\partial E_H$ communiquée aux excitons dans un champ magnétique, bien que petite, n'est pas négligeable par rapport à l'énergie thermique. Elle devient même comparable ou supérieure à l'énergie thermique pour des valeurs grandes de $n$. Ainsi, pour $n = 3$, les énergies sont comparables. Supposons maintenant que le cristal est soumis à un gradient de champ magnétique $\partial H/\partial x = 25\,000$ Oe/cm. Une force agit alors sur chaque exciton. Elle est dirigée vers les champs faibles pour un exciton diamagnétique. Avec les données utilisées ci-dessus, on trouve

$$F \simeq n^4 . 5 . 10^{-18} \text{ dynes.}$$

Ces forces sont petites, mais pourraient ne pas être négligeables pour des valeurs relativement grandes de $n$.

On peut reprendre le calcul pour le cas d'excitons paramagnétiques. Dans ce cas, les valeurs trouvées ci-dessus pour la force peuvent devenir beaucoup plus grandes (d'un facteur de l'ordre de $10^3$) si les moments sont tous orientés parallèlement dans le champ.

Ainsi, ces évaluations font apparaître que les excitons pourraient être soumis à une *migration dirigée* dans le sens ou opposée au gradient d'un champ magnétique. *Il y a naturellement lieu de souligner que cette migration n'entraîne aucun transport de masse, mais seulement un transfert d'excitation à travers le cristal.*

Il nous paraît intéressant de voir si ces idées sont susceptibles d'être vérifiées expérimentalement. On peut songer, en particulier, à plusieurs sortes d'expériences avec des cristaux dans lesquels on crée des excitons et placés dans un champ magnétique non uniforme.

1° Expériences du type Balkanski-Broser dans lesquelles la diffusion des excitons serait renforcée ou empêchée dans la direction du gradient du champ magnétique.

2° Transfert dirigé d'énergie excitonique dans des expériences de luminescence associée à la formation préalable d'excitons.

3° Mesures directes des forces magnétiques sur un échantillon dans lequel on crée des excitons par absorption de lumière. Certaines de ces expériences, très délicates, sont en cours à l'Institut de Physique de Strasbourg. Des indications préliminaires encourageantes semblent avoir été obtenues.

(1) M. BALKANSKI et J. BROSER, *Intern. Conf. on Semicond. and Phosphore*, Garmisch; J. BROSER et R. BROSER WORMINSKY, *J. Phys. Chem. Sol.*, 8, 1959, p. 177; M. BALKANSKI, *J. Phys. Chem. Sol.*, 8, 1959, p. 179.

(2) G. DIEMER, G. J. VAN GURP et W. HOOGENSTRATEN, *J. Phys. Chem. Sol.*, 8, 1959, p. 182.

(3) *Voir*, par exemple, S. NIKITINE, *J. Chim. Phys.*, 1958, p. 621.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Polarisation dynamique des protons d'un radical libre par saturation de la résonance électronique.* Note de MM. **You-Hing Tchao** et **Jacques Hervé**, présentée par M. Louis de Broglie.

*Introduction.* — La résonance magnétique simple des protons du diphénylpicrylhydrazyl (DPPH) présente une structure qui est résolue à basse température (1), (2). Pour interpréter ces résultats, Gutowsky (2) a proposé une théorie qui tient compte à la fois du couplage électron-noyau et du couplage d'échange entre électrons. L'échange intervient en réduisant, par effet de moyenne, le déplacement chimique créé par le couplage électron-noyau. Gutowsky prévoit alors pour la résonance nucléaire une structure à deux composantes dont la séparation est

$$\Delta H = A\frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-}, \qquad (1)$$

où $N_+$ et $N_-$ sont les populations des deux états électroniques; A dépend des constantes de couplage de l'électron avec les noyaux.

Dans le but d'élucider la nature du couplage électron-noyau, nous avons entrepris sur ce corps des expériences de double résonance (électronique et nucléaire). On sait, en effet (3), (4). que suivant la nature du couplage (scalaire, dipolaire, etc.) on observe des effets différents (effet Overhauser, « effet solide », etc.). Nous publions ici les premiers résultats de nos expériences qui complètent ceux des références (6), (7), (8). La forte puissance dont nous disposons (jusqu'à 30 W) nous a permis de saturer plus complètement la raie et de trouver des résultats nouveaux.

*Appareillage.* — Notre expérience est effectuée dans un champ directeur de 3 300 Oe; la fréquence de la résonance électronique est alors 9 250 MHz; la fréquence de la résonance nucléaire est de 14 MHz. Le dispositif hyperfréquence est celui déjà utilisé en résonance ferromagnétique (9), (10).

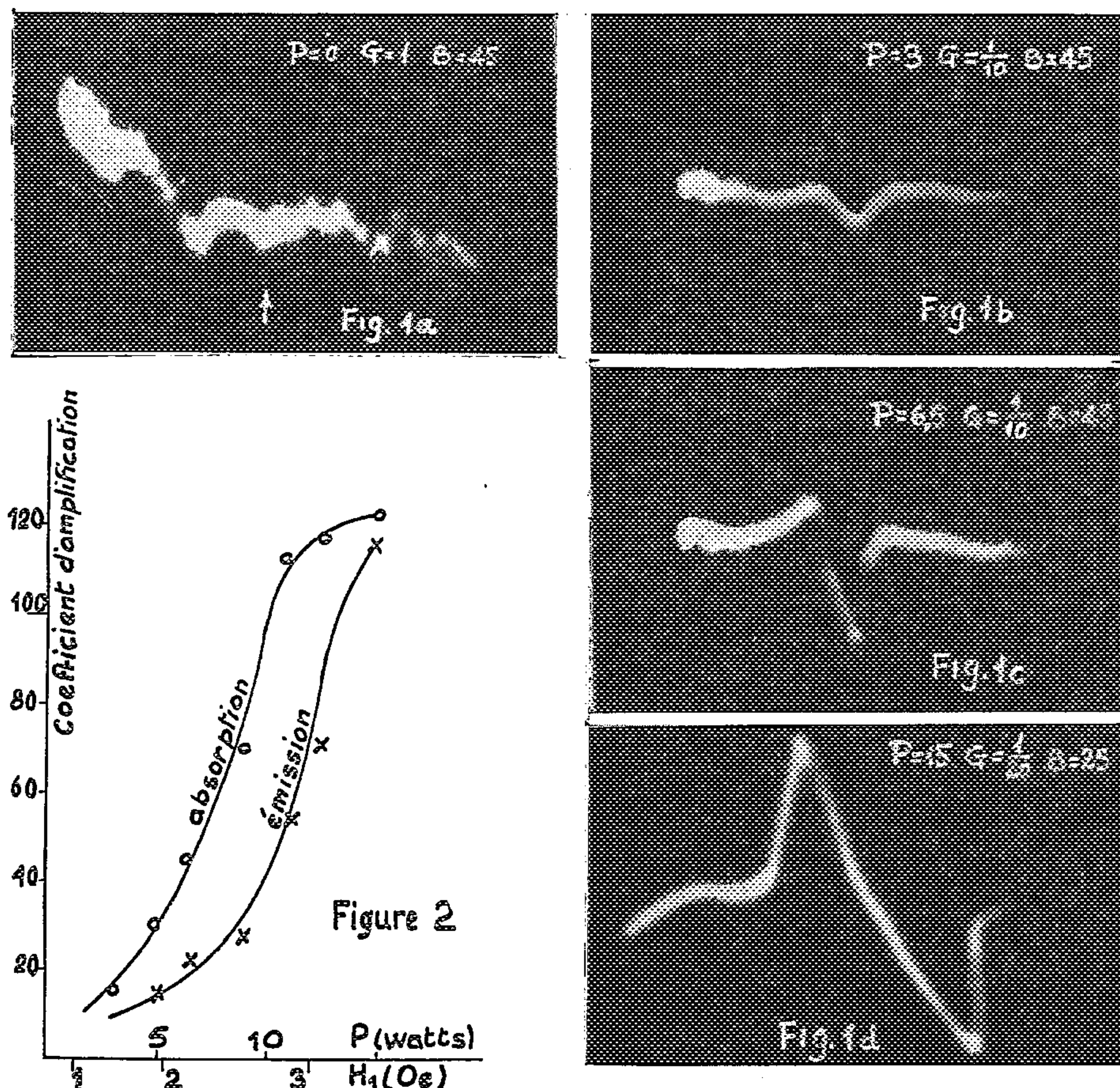
Le spectrographe de résonance nucléaire est du type autodyne. L'échantillon (3 cm$^3$ de DPPH solide) est placé à l'intérieur d'une cavité rectangulaire dans une région de champ magnétique maximum. La self du circuit oscillant de 14 MHz est bobinée sur cette cavité autour de l'échantillon. Une fente sur la cavité de 2 mm $\times$ 55 mm permet une pénétration suffisante du champ 14 MHz sans trop amortir la cavité (Q = 2 000).

*Résultats.* — En absence de champ hyperfréquence, on observe la raie de résonance nucléaire avec un rapport signal/bruit de l'ordre de 2 (*fig.* 1 *a*). La flèche indique la position de la raie.

Lorsqu'on établit le champ hyperfréquence, la raie d'absorption nucléaire est amplifiée progressivement et se rétrécit légèrement. Pour une puis-

sance hyperfréquence de 3 W (*fig.* 1 *b*), le coefficient d'amplification est de 16 et la largeur de raie est passée de 5,8 à 5,6 Oe. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Berthet et Gendrin ([7]). Nous avons observé, de plus, que la raie d'absorption se déplace vers les champs directeurs croissants quand la puissance hyperfréquence augmente.

Lorsque la puissance dépasse 3 W, le signal se déforme (*fig.* 1 *c*). Il apparaît comme la superposition de la raie d'absorption précédente




P, puissance hyperfréquence (watts); G, gain de l'amplificateur de l'oscilloscope; B, balayage total (gauss).

et d'une faible raie d'émission. La raie d'absorption est centrée à (5 ± 0,5) Oe au-dessus du champ de résonance électronique, la raie d'émission à (5 ± 0,5) Oe au-dessous. La croissante de la raie d'émission est beaucoup plus rapide que celle de la raie d'absorption. Pour une puissance de 15 W, les deux raies sont pratiquement égales (*fig.* 1 *d*). Le coefficient d'amplification est alors d'environ 125 (*fig.* 2). La largeur de chacune des raies se trouve réduite à 5,06 Oe.

*Discussion.* — En début de saturation, nous observons l'ffet Overhauser amplification de la raie d'absorption). Les signaux plus compliqués obtenus

ensuite semblent dûs à la superposition d'un effet de « résonnance à deux quanta » tels que ceux étudiés par Winter ([5]).

La théorie de Gutowsky suppose que le couplage électron-noyau est du type « scalaire ». Un tel couplage conduit bien à un effet Overhauser ([4]). De plus le rétrécissement progressif de la raie est un argument en faveur du modèle de Gutowsky. La formule (1) montre en effet que lorsque la raie électronique est saturée ($N_+ = N_-$), les deux composantes de la raie nucléaire sont confondues ($\Delta H = 0$). Dans nos conditions expérimentales, la structure n'est pas résolue et l'effet observé doit être un rétrécissement de la raie globale. La théorie de Gutowsky prévoit dans nos conditions expérimentales $\Delta H = 0,6$ Oe. Le rétrécissement observé est bien de cet ordre. Cette première indication sera contrôlée prochainement par des expériences à basse température.

(1) G. BERTHET et R. REIMANN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1830.
(2) H. S. GUTOWSKY, H. KASUMOTO, T. H. BROWN et D. H. ANDERSON, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 860.
(3) A. W. OVERHAUSER, *Phys. Rev.*, 92, 1952, p. 411.
(4) A. ABRAGAM, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1729.
(5) J. WINTER, Colloque C. N. R. S. (1958).
(6) H. G. BELJERS, L. VAN DER KINT et J. S. VAN WIERINGEN, *Phys. Rev.*, 9, 1954, p. 1683.
(7) G. BERTHET et R. GENDRIN, *Arch. Sc.*, 11, 1958, p. 272.
(8) E. ERB, J. L. MOTCHANE et J. UEBERSFELD, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3050.
(9) J. HERVÉ, J. PESCIA et M. SAUZADE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1486.
(10) J. HERVÉ et M. SAUZADE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 82.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'ionisation des corps dissous dans le fluorure de sodium fondu.* Note (*) de M. **Pierre Mergault**, présentée par M. Gustave Ribaud.

En ajoutant un oxyde tel que MgO ou ZnO à une solution de fluorure de chrome trivalent dans le fluorure de sodium fondu, on obtient un précipité du chromite correspondant : $Cr_2O_4Mg$ et $Cr_2O_4Zn$ respectivement. On en déduit que $F_3Cr$, MgO, ZnO, dissous dans le fluorure de sodium fondu, sont ionisés et l'on propose un schéma réactionnel pour expliquer la formation des chromites obtenus.

Étant parti du fait que le fluorure de chrome trivalent $F_3Cr$ est soluble dans la cryolithe fondue, et que, par contre, le sesquioxyde de chrome ne l'est pratiquement pas, on pouvait penser qu'en ajoutant un oxyde à une solution cryolithique de fluorure de chrome, on obtiendrait une précipitation d'oxyde de chrome $Cr_2O_3$. Une étude sur cette question a fait l'objet d'une précédente Note ([1]). C'est à cause des difficultés rencontrées au cours de ce travail que nous avons voulu étudier ces mêmes réactions dans le fluorure de sodium FNa, qui ne présente pas les mêmes inconvénients que la cryolithe; notamment la séparation complète du précipité obtenu dans le bain, du bain lui-même est à peu près impossible : on ne connaît pas de solvant sélectif de la cryolithe. Le fluorure de sodium, par contre, est soluble dans l'eau, tandis que les précipités obtenus ne le sont pas en général. D'autre part, le fluorure de sodium, comme la cryolithe, est un solvant fluoré, et leurs points de fusion sont voisins (autour de 1000° C). Il est donc permis de supposer que les solubilités relatives des divers corps dans le fluorure de sodium et dans la cryolithe se classeront dans des ordres semblables : ainsi $F_3Cr$ soluble dans la cryolithe est soluble aussi dans le fluorure de sodium. De même l'oxyde de chrome $Cr_2O_3$, très peu soluble dans la cryolithe ([2]), est encore moins soluble dans le fluorure de sodium fondu (moins de 0,05 g de $Cr_2O_3$ dans 150 g de FNa).

L'expérience est réalisée pour le fluorure de sodium comme pour la cryolithe ([1]), dans un creuset en graphite; celui-ci est rempli de fluorure de sodium neutre (qualité R. P. Prolabo) qu'on fond au four. Le fluorure de chrome employé est celui qui sert dans l'industrie de la soie : il est hydraté et sa composition correspond à peu près à la formule $F_3Cr, 4H_2O$, On jette environ 1,5 g de ce fluorure hydraté dans 30 g de FNa fondu. La dissolution s'effectue avec un bouillonnement très vif du bain, accompagné d'une projection de $F_3Cr$ sous forme de fumée. Quand le bouillonnement s'est un peu apaisé, on agite la solution au moyen d'une tige de graphite. On obtient, après refroidissement, un bain homogène vert gris assez foncé, alors que le bain de FNa seul est blanc translucide. Ce bain est ensuite broyé au mortier et la poudre obtenue, épuisée à l'eau distillée bouillante. L'étude du radiogramme de poudre (méthode Debye-

Scherrer) établi à partir du résidu obtenu montre que ce résidu donne les mêmes raies de diffraction des rayons X que le fluorure de chrome hydraté primitif avec, en plus, quelques raies de l'oxyde de chrome $Cr_2O_3$ : on en déduit donc que la dissolution de $F_3Cr$ s'accompagne d'une légère oxydation de celui-ci. La solution de $F_3Cr$ dans FNa fondu n'est d'ailleurs pas stable; en effet, si on laisse cette solution fondue 1 h à l'air, on n'obtient plus le bain homogène qui vient d'être décrit, mais un bain au fond duquel l'oxyde de chrome $Cr_2O_3$ formé par oxydation de $F_3Cr$ est rassemblé.

L'expérience de double décomposition chimique est alors réalisée de la façon suivante : on ajoute à une solution de $F_3Cr$ dans FNa fondu, une certaine quantité de magnésie calcinée MgO (qualité R. P. Prolabo), et l'on agite le bain au moyen d'un agitateur en graphite. Après refroidissement et démoulage, le bain est cassé dans le sens de la longueur. On constate que :

1° la partie supérieure du bain a repris l'aspect blanc translucide des bains de FNa pur fondu;

2° la partie inférieure du bain, nettement distincte de la partie supérieure, est brun clair.

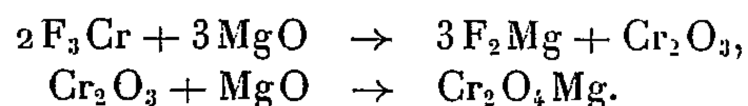
Ces deux parties sont alors séparées, et la partie inférieure du bain est broyée au mortier, épuisée à l'eau distillée bouillante, puis à l'acide chlorhydrique bouillant. On retrouve sur le radiogramme de poudre établi à partir du résidu obtenu, les raies du chromite de magnésium, $Cr_2O_4Mg$, répertorié à l'*Index to the X-Ray powder data file* [3].

Cette expérience nous suggère les conclusions suivantes :

1. $F_3Cr$ dissous dans FNa y est ionisé au moins partiellement.

2. MgO s'est également dissous dans le fluorure de sodium fondu et y a été ionisé. Ce résultat est conforme aux résultats des cryoscopies de MgO dans FNa fondu, faites par A. Seyyedi et G. Petit [4], [5].

3. Pour rendre compte de la formation du chromite de magnésium, on peut admettre le schéma réactionnel suivant :



$$2F_3Cr + 3MgO \rightarrow 3F_2Mg + Cr_2O_3,$$
$$Cr_2O_3 + MgO \rightarrow Cr_2O_4Mg.$$

Nous décrirons maintenant les résultats obtenus en ajoutant de l'oxyde de zinc ZnO à une solution de $F_3Cr$ dans FNa : l'expérience de double décomposition précédente où la magnésie est remplacée par l'oxyde de zinc, suivie des mêmes traitements physiques (épuisement à l'eau puis à l'acide chlorhydrique bouillants) donne un résidu dont le radiogramme de poudre contient les raies du chromite de zinc $Cr_2O_4Zn$, répertorié comme $Cr_2O_4Mg$ [3]. Ce résultat est analogue à celui obtenu dans la cryolithe [1]. A. Seyyedi et G. Petit ont trouvé que la limite de solubilité de ZnO dans FNa était inférieure aux molarités décelables par cryoscopie dans ce solvant [5], et de ce fait n'ont pas pu conclure. Ayant réalisé l'expé-

rience de double décomposition chimique par action de ZnO sur une solution de $F_3Cr$ dans FNa, nous pouvons affirmer que :

1° ZnO est un peu soluble dans FNa fondu.

2° Dans la limite de cette solubilité, ZnO est ionisé en solution dans le fluorure de sodium fondu.

3° On peut proposer, pour rendre compte de la formation de $Cr_2O_4Zn$, un schéma réactionnel analogue à celui proposé pour $Cr_2O_4Mg$.

Des expériences sont en cours au laboratoire (Laboratoire de Physique-Enseignement de la Sorbonne) pour préciser les actions d'autres oxydes sur les solutions de $F_3Cr$ dans le fluorure de sodium. On essaie aussi d'étendre la méthode à d'autres solvants fluorés (par exemple, le fluorure de lithium) et chlorés (chlorure de potassium, chlorure de lithium, chlorure de zinc, etc.).

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) P. MERGAULT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1215.

(2) P. MERGAULT, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 485.

(3) *Index to the X-Ray powder data file*, édition de 1957; édité par l'American Society for Testing Materials.

(4) A. SEYYEDI et G. PETIT, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 832.

(5) A. SEYYEDI et G. PETIT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 505.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure absolue d'une anisotropie magnétique. Choix de la référence pour les mesures relatives.* Note (*) de Mme **Élisabeth Poquet**, MM. **Adolphe Pacault**, **Jean Hoarau**, Mme **Nicole Lumbroso** et M. **Jean Zanchetta**, présentée par M. Paul Pascal.

Le cristal d'orthodiphénylbenzène a été choisi comme référence pour les mesures d'anisotropie magnétique. Son anisotropie absolue est $\chi_a - \chi_c = 90,19$ à 21° C. On en déduit
Les susceptibilités $\chi_a = -113,30 \pm 0,3$ et $\bar{\chi} = -150,4 \pm 0,5$ on mesurées directement.
L'ensemble des mesures conduit aux susceptibilités principales suivantes :

$$\chi_a = -113,30 \pm 0,3, \qquad \chi_b = -134,38 \pm 0,5, \qquad \chi_c = -203,49 \pm 0,85;$$

Les mesures des anisotropies magnétiques des monocristaux se font le plus souvent en utilisant la méthode de l'angle critique de Krishnan [1].

Le cristal de masse $m$, défini magnétiquement par ses trois susceptibilités principales $\chi_a$, $\chi_b$, $\chi_c$ (rapportées à une mole de masse M) est suspendu suivant un axe principal d'aimantation à un fil de quartz long et fin de constante de torsion C. On détermine alors le couple maximal auquel est soumis le cristal placé dans une induction magnétique B.

Soit $\varphi_{cr}$ l'angle dont a tourné l'extrémité supérieure du fil de quartz par rapport au cristal lorsque le couple est maximal; si $\varphi_{cr}$ est supérieur à 12 radians la relation suivante :

$$\chi_a - \chi_b = \frac{2\,MC}{m\,B^2}\,\varphi_{cr}$$

est vérifiée à mieux de 1/1000e lorsque le cristal est suspendu suivant la direction $\chi_c$.

Au lieu de cette mesure absolue on préfère le plus souvent effectuer des *mesures relatives* en comparant les anisotropies du cristal étudié et d'un cristal de référence dont l'anisotropie est connue.

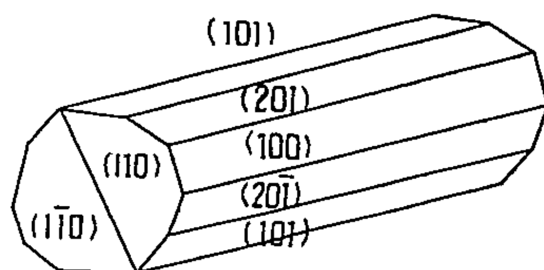
Krishnan [1], [2] et Lonsdale [3] firent des mesures absolues ou relatives, mais ne donnent aucun détail ni sur ces mesures absolues, ni sur les cristaux de référence utilisés. Plus récemment, Leela [4] a utilisé le 1.3.5-triphénylbenzène, l'un de nous [5] le dibenzyle. Il était donc nécessaire de choisir un cristal de référence et d'en déterminer avec soin et précision l'anisotropie magnétique absolue. Nous avons choisi l'orthodiphénylbenzène, facile à obtenir en monocristaux orthorhombiques par évaporation lente d'une solution dans l'alcool méthylique à la température ordinaire. Ces cristaux, qui ne se subliment pas au cours des mesures, sont transparents et l'accord à 1 % près entre leur masse spécifique mesurée et celle calculée à partir des données des rayons X [6], [7] assure d'un minimum d'imperfection; ils sont allongés parallèlement à l'axe $b$ et se présentent le plus couramment sous l'aspect ci-dessous avec prédominance des troncatures (101) et (201)

et absence fréquente des faces (010) et (001), les faces (100), (010), (001) étant rarement bien développées.

La constante de torsion C des fils de quartz est mesurée par la méthode d'oscillation. Une bille calibrée, de diamètre D de l'ordre de 3 mm et de masse $\mu$ voisine de celle du cristal étudié (quelques décigrammes) est collée au fil de quartz. On mesure sa période $T_0$ de rotation. D'où

$$C = \frac{2\pi^2 \mu D^2}{5 T_0}.$$

L'induction B est mesurée grâce à un appareil de résonance paramagnétique électronique en utilisant le signal fourni par le diphénylpicrylhydrazyl en poudre dont le facteur $g$ est égal à 2,0036 $\pm$ 0,0002. La fréquence de




l'oscillateur est déterminée avec un ondemètre étalonné.

L'induction B de l'aimant permanent utilisé est uniforme dans un volume supérieur à celui des cristaux et égale à 3172 $\pm$ 3 gauss.

La mesure de l'angle $\varphi_{cr}$ ne présente pas de difficulté particulière et a été faite avec un appareil spécialement étudié ([8]). On trouvera ailleurs ([9]) le détail du mode opératoire qui conduit à

$$\chi_a - \chi_c = +90,19 \pm 0,65 \quad \text{à } 21\,°\text{C}$$

qu'on pourra prendre comme anisotropie de référence. Celle-ci a servi à mesurer les deux autres anisotropies

$$\chi_b - \chi_c = 69,11 \pm 0,55, \qquad \chi_a - \chi_b = 21,08 \pm 0,20.$$

La vérification de la relation $(\chi_a - \chi_b) + (\chi_b - \chi_c) + (\chi_c - \chi_a) = 0$ confirme la bonne orientation du cristal dans l'induction magnétique au cours des mesures.

Pour atteindre les trois susceptibilités principales $\chi_a$, $\chi_b$, $\chi_c$, la plus grande $\chi_a$ a été mesurée par la méthode de Rabi ([10]).

On a trouvé $\chi_a = -113,30 \pm 0,3$, la susceptibilité spécifique de l'eau étant posée égale à $-0,720$.

On en déduit

$$\chi_a = -113,30 \pm 0,3, \qquad \chi_b = -134,38 \pm 0,5, \qquad \chi_c = -203,49 \pm 0,85.$$

Il en résulte que la susceptibilité moyenne du cristal d'orthodiphénylbenzène est

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_a + \chi_b + \chi_c}{3} = -150,4 \pm 0,5,$$

valeur en bon accord avec la valeur $\bar{\chi} = -150,4$ de l'un de nous ([14]) et avec celle ($\bar{\chi} = -150,5$) mesurée par rapport à l'eau à l'aide d'une balance de Weiss-Foëx-Forrer ([12]) sur l'orthodiphénylbenzène finement pulvérisé pour éviter les effets d'anisotropie ([13]).

(*) Séance du 18 janvier 1960.

*Note.* — Toutes les susceptibilités sont données en unité CGS au facteur $10^{-6}$ près.

([1]) K. S. Krishnan, B. C. Guha et S. Banerjee, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, 231, 1933, p. 235.

([2]) K. S. Krishnan et S. Banerjee, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, 234, 1934-1935, p. 265.

([3]) K. Lonsdale, *Proc. Roy. Soc.*, A, 171, 1939, p. 541-568.

([4]) M. R. Leela, *Thèse Phil. Dr. University College*, London, 1958.

([5]) N. Lumbroso, *Ann. Chim.*, Paris, (13), 1, 1956, p. 687-744.

([6]) C. J. B. Clews et K. Lonsdale, *Proc. Roy. Soc.*, A, 161, 1937, p. 493.

([7]) S. Farag, *Thèse Phil. Dr. University College*, London, 1958.

([8]) R. Pointeau et E. Poquet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 546.

([9]) E. Poquet, *Thèse* 3e *cycle*, Bordeaux, 1960.

([10]) I. I. Rabi, *Phys. Rev.*, 29, 1927, p. 174.

([11]) A. Pacault, *Ann. Chim.*, 87, 1946, p. 1-527.

([12]) A. Pacault, A. Vankerckhoven, J. Hoarau et J. Joussot-Dubien, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 470.

([13]) J. Joussot-Dubien, *Thèse*, Bordeaux, 1957.

([14]) J. Hoarau, *Ann. Chim.*, Paris, (13), 1, 1956, p. 544-586.



Fig. 1. — Béryllium laminé. État écroui.
Domaines subcristallins et dislocations.
——— (G × 16 000.)
1 μ

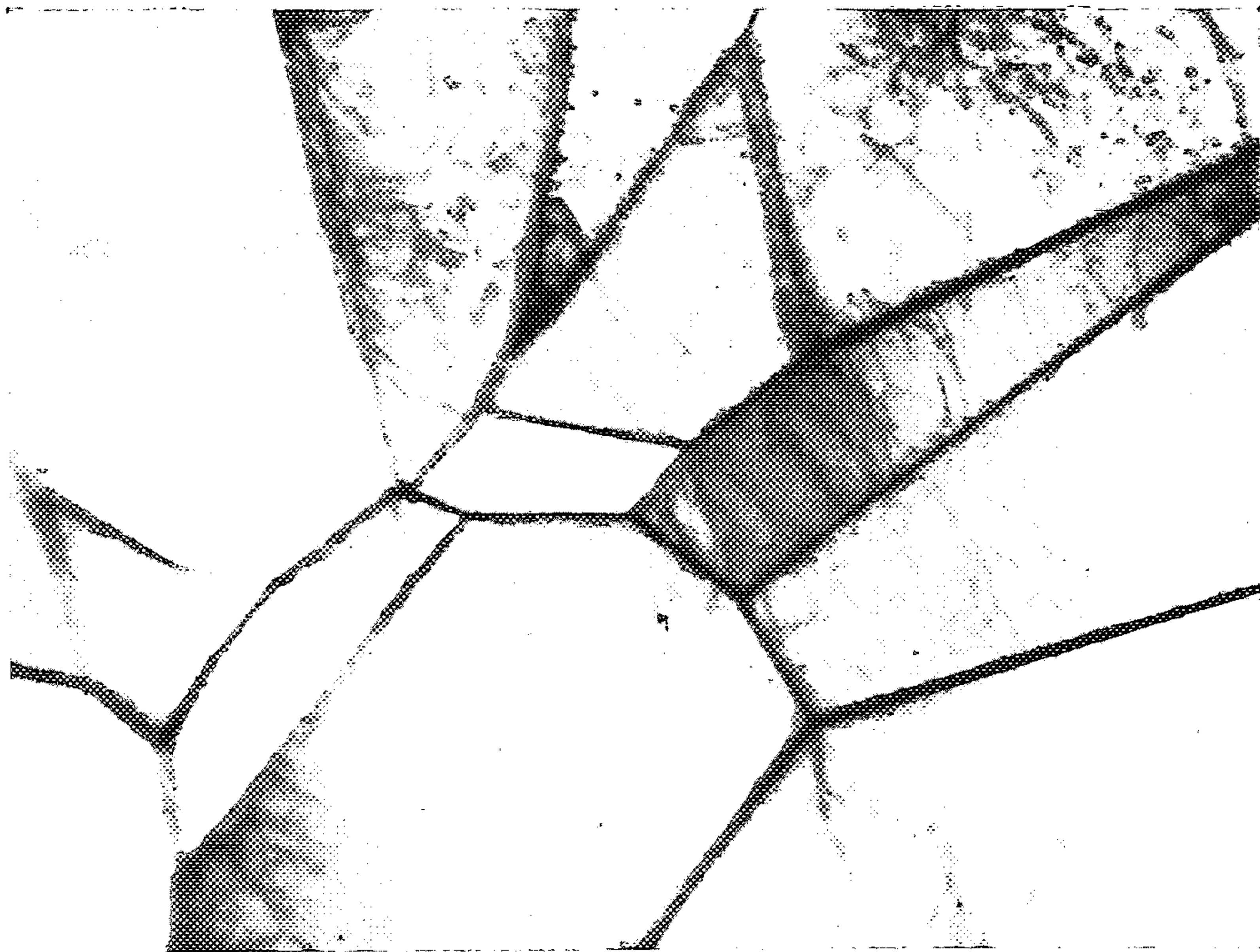


Fig. 2. — Béryllium laminé. État écroui. Domaines subcristallins et dislocations.
(G × 16 000.)
1 μ

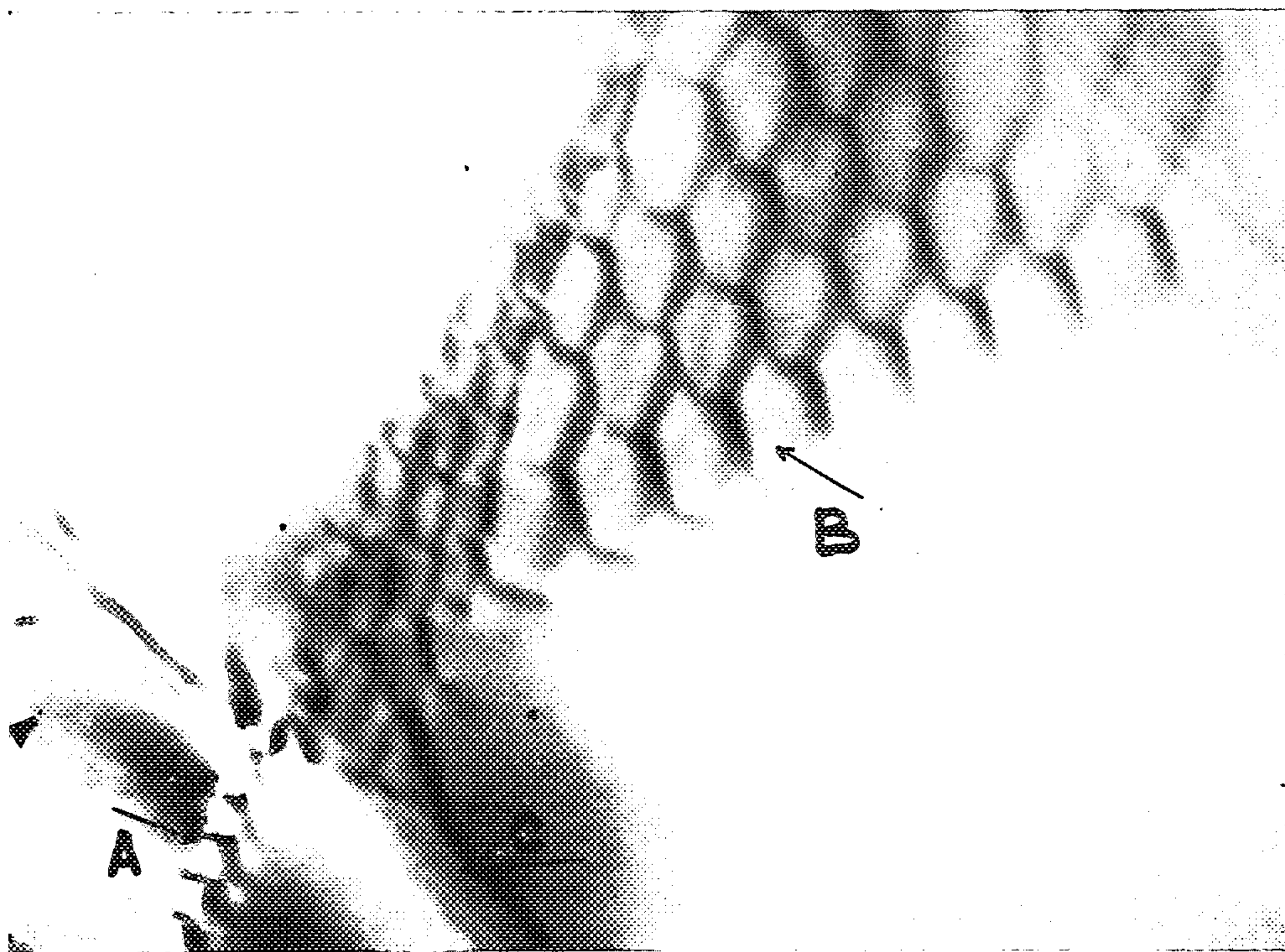



Fig. 3. — Béryllium laminé. Recuit 30 mn à 800° C.
A. Paroi de dislocations.
B. Réseau hexagonal de dislocations.
C. Franges d'interférence à un joint de grains.
(G × 80 000.)
1 μ

MÉTALLOGRAPHIE. — *Micrographie électronique de films de béryllium, amincis à partir d'échantillons massifs. Mise en évidence de la sous-structure et des dislocations.* Note de MM. **Adrien Saulnier** et **Paul Mirand**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Baird, Hartree et Phillips (1) ont observé dans le microscope électronique des échantillons de béryllium obtenus par coulée sur des surfaces froides après fusion sous faisceaux d'électrons ou par clivage de monocristaux, puis amincis chimiquement. Cette méthode est limitée dans ses applications et donne des préparations dont l'épaisseur est de plusieurs milliers d'angströms.

Nous nous sommes efforcés d'appliquer au béryllium la technique d'amincissement que nous avons précédemment décrit (2) qui permet d'obtenir des films d'une épaisseur de quelques centaines d'angströms, à partir d'échantillons polycristallins massifs quel que soit leur mode d'élaboration antérieur.

Une billette de béryllium de pureté commerciale a été coulée, filée et laminée à chaud et ensuite à froid jusqu'à une épaisseur de 5/100e de millimètre. Le taux de réduction au cours du laminage à froid était de 4 : 1. Des échantillons de quelques centimètres carrés ont été prélevés dans la feuille ainsi réalisée, amincis par notre méthode à l'aide d'un appareil de polissage électrolytique semi-automatique et examinés dans le microscope électronique.

Les micrographies reproduites sur les figures 1 et 2 sont représentatives de l'état d'écrouissage après laminage, puisqu'il n'y a pas eu d'amincissement mécanique ultérieur mais uniquement dissolution électrolytique. On y remarque la fragmentation d'un monocristal en domaines subcristallins, séparés par des barrières de dislocations. De nombreuses dislocations sont également présentes dans les sous-grains.

D'autres échantillons, prélevés dans la même feuille, ont ensuite été traités pendant 30 mn sous vide à la température de 800° C, de manière à provoquer la recristallisation, puis amincis de la même façon. A l'examen au microscope électronique, il semble que la recristallisation ne soit pas complète car, si les sous-grains et les dislocations ont en grande partie disparu, il subsiste cependant, comme on le constate sur la figure 3, quelques parois de dislocations à faible densité et même des réseaux hexagonaux.

Ces résultats mettent en évidence l'intérêt de la méthode d'amincissement que nous avons proposée, pour l'étude des propriétés structurales du béryllium.

(1) J. D. Baird, O. P. Hartree et R. Phillips, *Nature*, 182, 1958, p. 1660.

(2) P. Mirand et A. Saulnier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1688.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Complexes organométalliques catalyseurs de la réaction* $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$, *in vitro*. Note (*) de M^me^ **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

La réaction $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ est réalisée *in vivo* par la catalase. Après l'étude théorique [1] de cette réaction enzymatique j'ai repris ici le même travail sur certains complexes organométalliques qui donnent, *in vitro*, la même réaction catalytique.

1. Données expérimentales. — *Ions métalliques actifs*. — Ce sont ceux qui forment avec les molécules organiques des complexes de coordination quatre carrés. C'est-à-dire ce sont des ions métalliques dont les orbites de la pénultième couche sont toutes saturées, sauf une ($Cu^{++}$, $Ag^{++}$, $Ni^{++}$). Ces ions n'ont généralement pas tendance à donner des complexes de coordination 6. Les complexes carrés cupriques sont cependant aptes à réaliser la réaction catalasique.

*Addenda*. — Les complexes cupriques actifs ont des addenda liés par des atomes de liaisons suffisamment « donneurs » pour former des complexes $dsp^2$ [2].

2. Étude théorique du complexe addenda-métal. — L'étude a été faite d'abord sur deux complexes cupriques, dont l'un (A) est formé à l'aide de deux molécules de triméthylène-diamine, l'autre (B) obtenu par méthylation d'un des groupements amino de liaison donne un complexe dix fois plus actif. Les complexes A et B sont diamagnétiques, donc d'hybridation carré $dsp^2$. La molécule addenda-$Cu^{II}$ peut être considérée comme plane. Ensuite est faite l'étude du complexe cuprique biuret également très actif.

Cette étude théorique a été réalisée à l'aide de la méthode des orbitales moléculaires.

*Complexe A*. — Les charges sont réparties symétriquement sur les deux molécules d'addenda. Elles le sont même entre les atomes, de la même molécule, placés symétriquement par rapport à l'ion central.

$NH_2$, +0,311; $CH_2$, +0,247; $CH_2$, −0,191;
$CH_2$, +0,247; $NH_2$, +0,311; $Cu^{II}$, −1,8488.

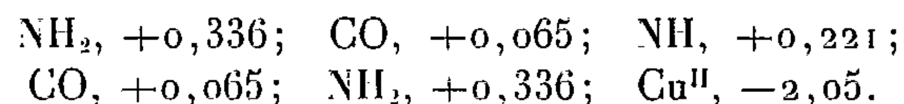
*Complexe B*. — Les charges sont réparties de la même façon sur les deux addenda. Elles ne le sont pas sur les atomes, d'un même addenda, placés symétriquement par rapport à l'ion central.

$N(CH_3)_2$, +0,891; $CH_2$, −0,038; $CH_2$, −0,224;
$CH_2$, +0,130; $NH_2$, +0,229; $Cu^{II}$, −1,966.

Un des groupements de liaison est devenu plus fortement positif alors

que l'autre l'est moins que dans le complexe précédent. La charge délocalisée sur l'ion métallique central est voisine de celle de deux électrons. Ces deux électrons résonnant entre l'ion central et les atomes de liaison des addenda comme pour la coenzyme de la catalase.

*Complexe biuret*-$Cu^{II}$-*biuret.* — Il est très actif dans la réaction catalasique



$NH_2$, +0,336; CO, +0,065; NH, +0,221;
CO, +0,065; $NH_2$, +0,336; $Cu^{II}$, −2,05.

Les charges sont les mêmes sur les deux molécules de biuret. Comme pour A les charges d'une molécule de biuret sont réparties symétriquement par rapport à l'ion central. Comme pour B, la charge délocalisée sur l'ion cuprique est très voisine de celle de deux électrons.

$H_2O_2$-$Cu^{II}$-$H_2O_2$. — Pour que la réaction catalasique se produise il faut que deux molécules de peroxyde d'hydrogène se lient à l'ion cuprique. Dans un complexe octaédrique les deux molécules devraient se fixer à l'ion central selon l'axe Z perpendiculaire au plan addenda-métal et diamétralement opposées par rapport à ce plan XY. De plus, chaque molécule prend en présence du cation métallique la structure $O{=}O{\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}}$ [2].

Charges : $H_2O$, + 0,654; O, + 0,318; $Cu^{I}$, — 1,943; O, + 0,318; $H_2O$, + 0,654.

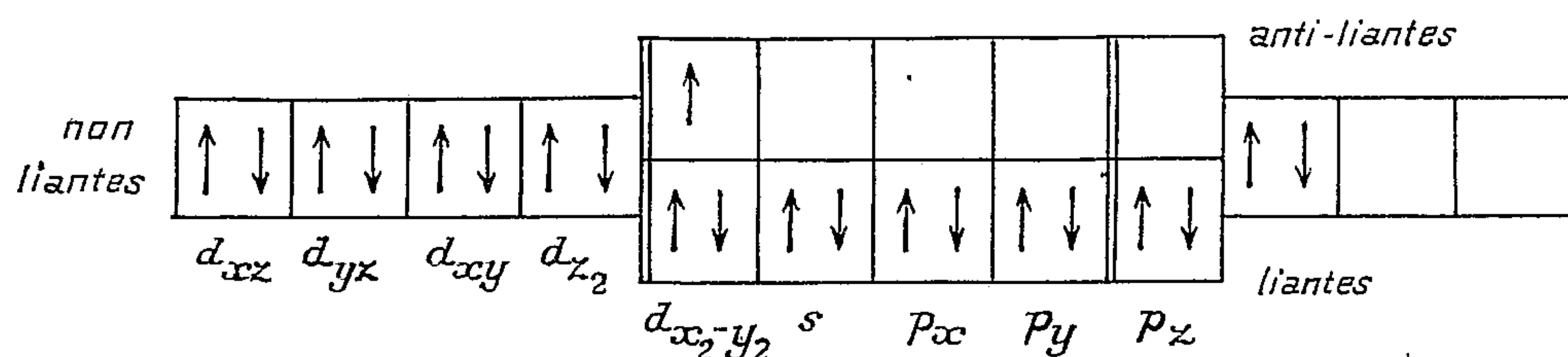
Les deux atomes O de chaque molécule de $H_2O_2$ devenant positifs se repoussent. Une charge voisine de 2 est délocalisée sur l'ion central.

D'après le calcul des charges la réaction paraît assez semblable à celle de la catalase.

3. Structure électronique du complexe de transition et mécanisme de la catalyse. — L'ion $Cu^{++}$ possède neuf électrons $3d$. Dans le complexe carré les paires d'électrons, des atomes de liaisons des addenda, occupent les orbites externes $4s$, $4p_x$, $4p_y$ et l'orbite interne $3d_{x^2-y^2}$. Le neuvième électron $3d$ est promu sur une orbite antiliante, selon la méthode des orbitales moléculaires. De plus, l'ion métallique possède une paire délocalisée dans le cas des addenda fortement donneurs. Cette paire occupe une orbite externe non liante $4d_{xz}$ selon la même méthode. En présence de $H_2O_2$, une paire d'électrons de ce substrat vient occuper l'orbite externe libre $p_z$. Une seconde molécule $H_2O_2$ ne pourra se lier à l'ion métallique dont toutes les orbites de liaisons liantes sont occupées. Il faut donc admettre que l'ion métallique va utiliser la paire délocalisée sur lui et occupant l'orbite $d_{xz}$ pour une liaison labile avec cette seconde molécule (*fig.*).

La première molécule $H_2O_2$ utilisant l'orbite de liaison $p_z$, qui a un lobe positif selon l'axe + Z, a sa direction de liaison selon cet axe. La seconde liaison au lieu d'avoir sa liaison dirigée selon — Z comme prévu devra se rapprocher fortement de l'axe X puisque l'orbite $d_{xz}$ comprend deux lobes

positifs selon + Z et + X. Les deux atomes O se trouvent tous les deux dans le plan XZ et leurs liaisons avec l'ion métallique font entre elles un angle voisin de l'angle droit. Cependant, dans le plan XY, une liaison de l'addenda occupait la direction + X. Selon le calcul des charges l'atome O de liaison de $H_2O_2$ est positif et les atomes N de liaison des addenda sont plus ou moins fortement positifs. Il va se produire une répulsion entre O et le N voisin, d'autant plus forte que ce dernier est plus chargé positivement. Le complexe de transition prend la structure d'un octaèdre très distordu, où les deux atomes O sont rapprochés et où la configuration carrée $dsp^2$ du complexe addenda-métal tend à se déformer vers une configuration tétraédrique $sp^3$. Les deux atomes O de liaison des molécules $H_2O_2$ se trouvent dans le plan ZX perpendiculaire au plan XY qu'occupent primitivement les liaisons addenda-métal, ils peuvent donc recevoir la paire π délocalisée sur l'ion métallique par les addenda. Ces




deux électrons situés dans le plan ZX doivent servir à la formation de $O_2$. La transformation du complexe de transition de $3d\,4s\,4p^3\,4d$ en $4s\,4p^3\,4d^2$ déplace l'atome O lié en utilisant, pour l'addenda, l'orbite $p_z$ et libère $O_2$. Après la réaction catalytique le complexe addenda-métal est devenu $sp^3$ peu stable.

Discussion. — Dans les complexes ferriques catalyseurs biologiques, l'ion central fortement paramagnétique permet la formation de complexes hexavalents. De plus, les orbites $3d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2}$ non saturées peuvent être libérées pour recevoir les atomes de liaison de deux substrats. Les liaisons de ces substrats avec l'ion métallique peuvent se rapprocher sans gêner un des atomes de liaison de la coenzyme. Pendant la réaction catalytique le complexe coenzyme reste dans l'état $sp^3$. Un complexe addenda-$Cu^{++}$ $sp^3$ aurait toutes ses orbites externes liantes occupées et l'ion $Cu^{++}$ ayant un moment magnétique faible a peu tendance alors à se lier à cinquième atome en utilisant $d_{x^2-y^2}$, d'autant que les orbites externes saturées servent d'écran. Il est donc nécessaire pour que $Cu^{II}$ se lie à la première molécule de $H_2O_2$ que l'orbite $p_z$ soit libre. De plus, il faut que les addenda soient suffisamment « donneurs » pour que le complexe addenda-$Cu^{II}$ délocalise une paire d'électrons sur l'ion métallique central.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 346.

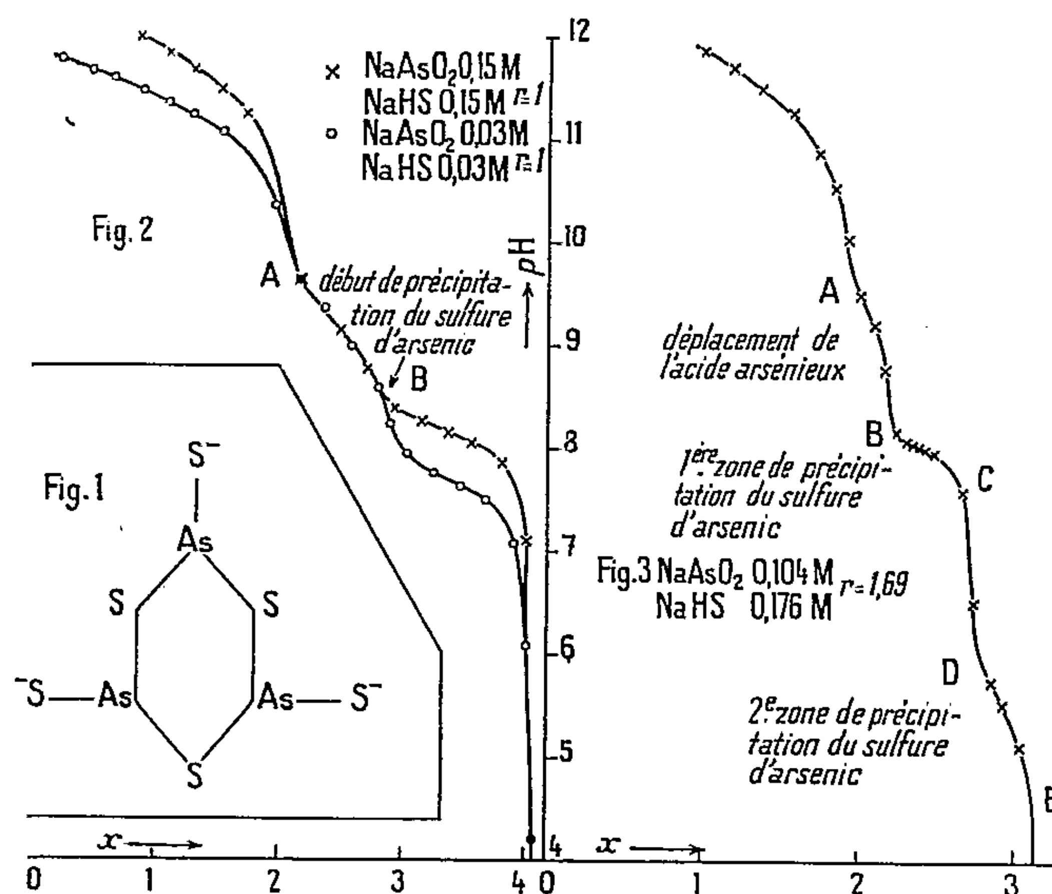
(2) L. Nicolaev, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 712.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les thioarsénites en solution.* Note (*) de M^lle **Jeanne Angeli** et M. **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Chaudron.

Mise en évidence de l'ion métathioarsénite $AsS_2^-$ dont la structure est en réalité tricondensée, et, en milieu alcalin, de l'ion pyrothioarsénite $As_2S_5^{4-}$. Domaines de stabilité.

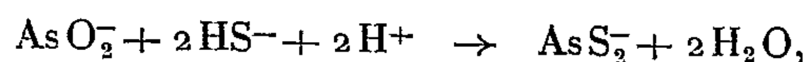
L'isolement de ces composés à l'état solide est malaisé ([1]) car, par concentration, on observe une précipitation de $As_2S_3$, ou une dismutation en thioarséniates et As, suivant que le milieu est légèrement acide ou alcalin.

En vue de préciser leurs composition et domaine de stabilité, nous avons




titré par $H_2SO_4$ des solutions renfermant au départ des rapports divers $r = NaHS/NaAsO_2$, en milieu KCl 1 M.

Si $r = 2$, on a un point d'équivalence très net pour 2 équiv d'acide par mole $NaAsO_2$, correspondant à la formation de $NaAsS_2$, selon



$$AsO_2^- + 2HS^- + 2H^+ \rightarrow AsS_2^- + 2H_2O,$$

au-delà, commence la précipitation de $As_2S_3$, qui est terminée pour 1 équiv supplémentaire :



$$(1) \qquad 2AsS_2^- + 2H^+ \rightleftharpoons As_2S_3 + H_2S.$$

Pour tous les autres rapports, les mélanges se comportent, en milieu non alcalin, comme s'il ne se formait rien d'autre ([2]). Il est facile de s'en rendre compte, car les pK du constituant en excès (9,2 pour $HAsO_2$, 6,8 pour $H_2S$) sont tels que leur courbe de titrage s'intercale distinctement

entre le point d'équivalence de $NaAsS_2$ et la zone de précipitation de $As_2S_3$; les phénomènes sont néanmoins différents suivant la valeur de $r$.

— Si $r > 2$, la courbe a la même allure que précédemment, mais avant la région de précipitation de $As_2S_3$ s'intercale la courbe de déplacement de $H_2S$.

— Si $r \leqq 1,5$ (*fig.* 2), on observe la portion AB correspondant au déplacement de $HAsO_2$, à laquelle succède la région de précipitation de $As_2S_3$, suivant



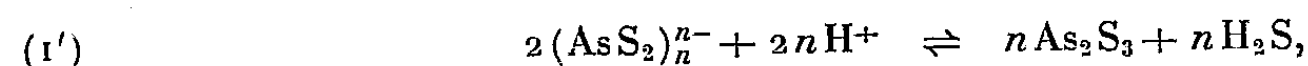
$$(2)\qquad 3\,AsS_2^- + HAsO_2 + 3\,H^+ \rightleftharpoons 2\,As_2S_3 + 2\,H_2O.$$

Le cas, classique en analyse, de la reprise des précipités du deuxième groupe par le carbonate d'ammonium, correspond à l'éventualité $r = 1,5$; l'équation (2) lue dans le sens ← montre qu'elle se traduit par la formation de thioarsénite et arsénite.

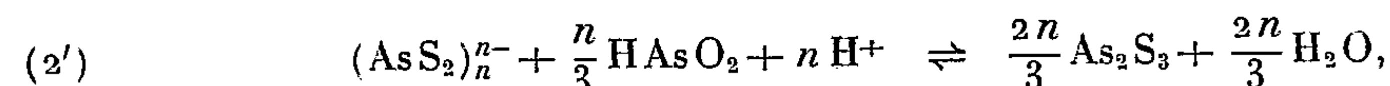
— Lorsque $1,5 < r < 2$, les deux réactions (1) et (2) sont possibles, mais il se trouve que les zones de pH où elles ont lieu sont tellement différentes qu'elles donnent deux paliers successifs (*fig.* 3, où AB correspond au déplacement de $HAsO_2$ en excès sur $r = 1,5$).

En réalité, si $AsS_2^-$ correspond bien à la composition de l'ion, sa structure correspond à la formule triple $As_3S_6^{---}$, ainsi que le montre l'abaissement cryoscopique au point de transition de $Na_2SO_4$, qui est le tiers d'un abaissement normal et ne varie pas avec la concentration. Cette conclusion se vérifie de façon frappante sur les courbes de titrage.

En appliquant des formules déjà établies [3] et en écrivant (1) et (2) désormais sous la forme



$$(1')\qquad 2\,(AsS_2)_n^{n-} + 2n\,H^+ \rightleftharpoons n\,As_2S_3 + n\,H_2S,$$



$$(2')\qquad (AsS_2)_n^{n-} + \frac{n}{3}\,HAsO_2 + n\,H^+ \rightleftharpoons \frac{2n}{3}\,As_2S_3 + \frac{2n}{3}\,H_2O,$$

on calculerait

$$\frac{\Delta\,pH}{\Delta\log c} = 1,33\quad (n=1),\qquad 0,83\quad (n=2),\qquad 0,66\quad (n=3),\qquad 0,58\quad (n=4)$$

dans le cas de l'équation (2') (*fig.* 2),

$$\frac{\Delta\,pH}{\Delta\log c} = 0,5\quad (n=1),\qquad 0\quad (n=2),\qquad -0,16\quad (n=3),\qquad -0,25\quad (n=4)$$

dans le cas de l'équation (1').

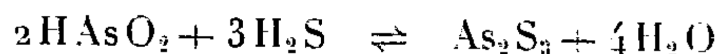
Si l'on mesure ce quotient, en faisant varier la dilution du système dans la zone de précipitation et à une époque donnée du titrage, on trouve 0,66 dans le premier cas et des valeurs variant de —0,12 à —0,18 dans le second cas.

Ceci serait en accord avec la structure de la figure 1.

Les constantes d'équilibre ont pu être déterminées, soit à la force ionique utilisée :

$$K_{1'} = 6{,}5 . 10^{-34}, \qquad K_{2'} = 3{,}7 . 10^{-28}.$$

En doublant chaque membre de (2′) et retranchant de (1′), ces formules étant écrites avec $n = 3$, on en tire le troisième équilibre

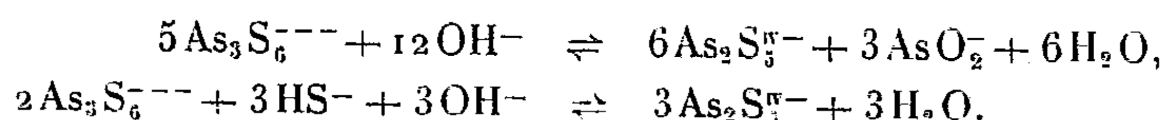


$$2\,HAsO_2 + 3\,H_2S \rightleftharpoons As_2S_3 + 4\,H_2O$$

qui représente en quelque sorte le produit de solubilité de $As_2S_3$ ; il est facile d'établir que

$$|\,HAsO_2\,|^2 . |\,H_2S\,|^3 = \frac{K_{2'}^2}{K_{1'}} = 2{,}1 . 10^{-22}.$$

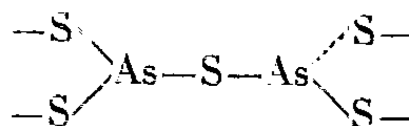
Il nous restait à rechercher le comportement du thioarsénite du côté alcalin, où l'on pourrait s'attendre à une dégradation en $AsO_2^-$ et $HS^-$. En réalité, l'addition de NaOH à une solution de thioarsénite, ne diminue que très peu l'absorption optique de celui-ci, dans la région 300-360 mμ (où n'absorbent ni $AsO_2^-$ ni $HS^-$), tant qu'on n'a pas fait réagir plus de 1 mole NaOH par atome-gramme de As ([4]). De plus, si l'on ajoute un excès d'ion $HS^-$ au thioarsénite, puis NaOH, l'absorption augmente jusqu'à addition de 0,5 mole NaOH par atome-gramme de As, puis décroît ensuite assez brusquement. Tous ces faits s'expliquent par l'apparition, dans cette zone, d'un composé plus alcalin, et plus riche en soufre. Les valeurs obtenues dans les séries d'essais précédents sont en accord avec l'existence d'un « pyrothioarsénite » $As_2S_5^{4-}$ :



$$5\,As_3S_6^{---} + 12\,OH^- \rightleftharpoons 6\,As_2S_5^{4-} + 3\,AsO_2^- + 6\,H_2O,$$
$$2\,As_3S_6^{---} + 3\,HS^- + 3\,OH^- \rightleftharpoons 3\,As_2S_5^{4-} + 3\,H_2O.$$

Au-delà, la diminution d'absorption est due à la dégradation de $As_2S_5^{4-}$ en $HS^-$, $AsO_2^-$ (ou $H_2AsO_3^-$) et $HAsO_3^{--}$.

L'ion $As_2S_5^{4-}$ est dû vraisemblablement à la scission de $As_3S_6^{---}$, il est de la forme




Quant à $AsS_3^{---}$, rien ne permet d'affirmer son existence dans aucun domaine.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

([1]) H. Wunschendorff, *Bull. Soc. Chim.*, 45, 1929, p. 889 à 906; H. Wunschendorff et Mme P. Valier, *Bull. Soc. Chim.*, 53, 1933, p. 1525 à 1529. Pour les références antérieures, *voir* Gmelin.

([2]) Pour cette raison, les courbes de titrage ont été construites en portant le pH en fonction de $x$, équivalents d'acide par mole de $NaAsS_2$ formée.

([3]) P. Souchay, *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 122 à 133.

([4]) Il s'agit de NaOH consommée, c'est-à-dire NaOH ajoutée-NaOH libre (mesurée à l'électrode de verre).

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la stabilité des coprécipités amorphes d'hydroxydes de fer III et d'aluminium.* Note de M. GÉRARD MONTEL, présentée par M. Georges Chaudron.

On sait que les composés amorphes coprécipités présentent une réactivité chimique exceptionnelle (1), (2). On attribue d'ordinaire cette réactivité à la grande surface de contact des réactifs solides et à l'homogénéité des mélanges ainsi préparés. Nous avons recherché si ces précipités ne présenteraient pas d'autres propriétés remarquables. Cela nous a conduit

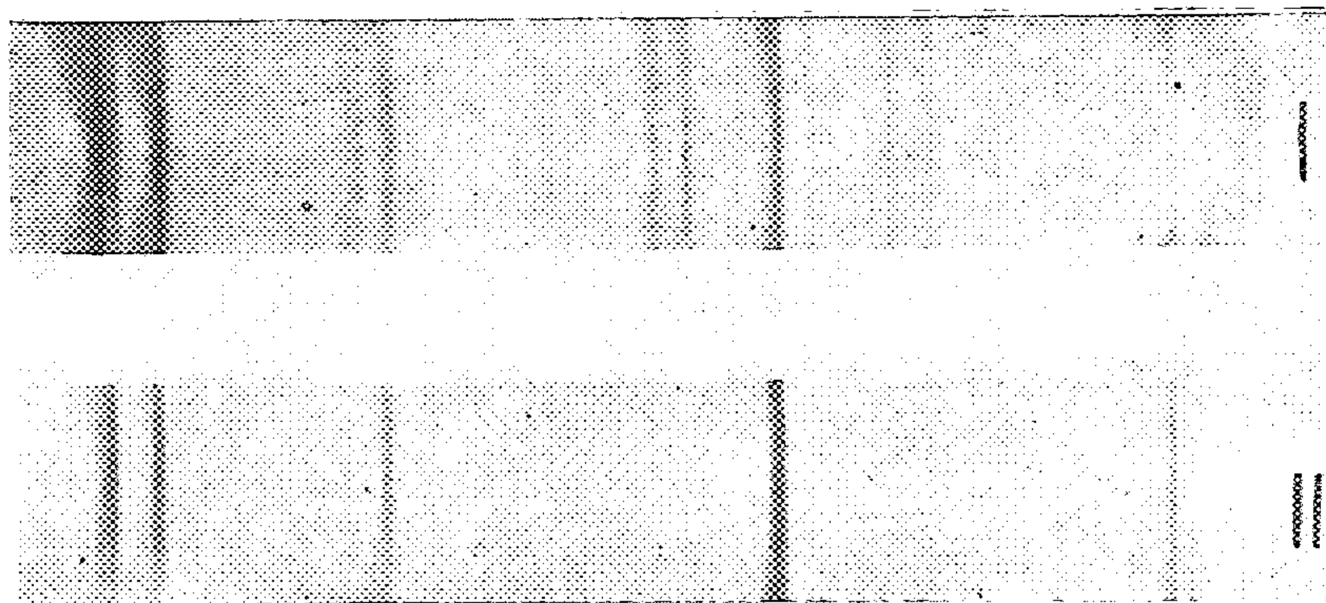



Fig. 1. — Diagrammes de rayons X.
I. Mélange de bayérite et d'hydrargillite obtenu par cristallisation d'un coprécipité contenant 10 moles % d'hydroxyde ferrique.
II. Bayérite obtenue par cristallisation d'un coprécipité contenant 40 moles % d'hydroxyde ferrique.

à étudier un système d'hydroxydes coprécipités à l'état amorphe, qui ne donne pas lieu à une réaction chimique : nous avons choisi le système hydroxyde ferrique-hydroxyde d'aluminium.

Les coprécipités amorphes ont été obtenus en versant rapidement des solutions concentrées mixtes de chlorures de fer III et d'aluminium de compositions variées, dans de l'ammoniaque concentrée. Aussitôt après leur formation, les précipités étaient lavés par centrifugation jusqu'à l'absence d'ions chlore : cette opération durait environ 24 h. Les précipités étaient ensuite mis en suspension dans l'eau bidistillée dégazée en vue de l'étude de leur évolution dans ce milieu, ou séchés sous vide à la température ordinaire en vue de l'étude de leur évolution par chauffage.

Dans l'eau bidistillée dégazée, on observe, après quelques jours, une formation d'hydroxyde d'aluminium cristallisé. Mais l'hydroxyde ferrique exerce une action très nette sur cette cristallisation : son action présente deux aspects.

L'hydroxyde d'aluminium pur (ou contenant moins de 20 moles %

d'hydroxyde ferrique) donne en effet naissance, dans les conditions de nos expériences, à des mélanges de ses deux formes cristallisées, l'hydrargillite et la bayérite (*fig.* 1, cliché I). Les coprécipités plus riches en hydroxyde ferrique conduisent, au contraire, à une bayérite presque pure (*fig.* 1, cliché II). L'hydroxyde ferrique semble donc orienter la cristallisation de l'hydroxyde d'aluminium. Mais il agit en outre sur la vitesse de cette cristallisation. Les courbes de la figure 2 montrent, en effet, que la vitesse de formation de l'hydroxyde d'aluminium cristallisé passe par un maximum lorsque les coprécipités ont une composition sensiblement

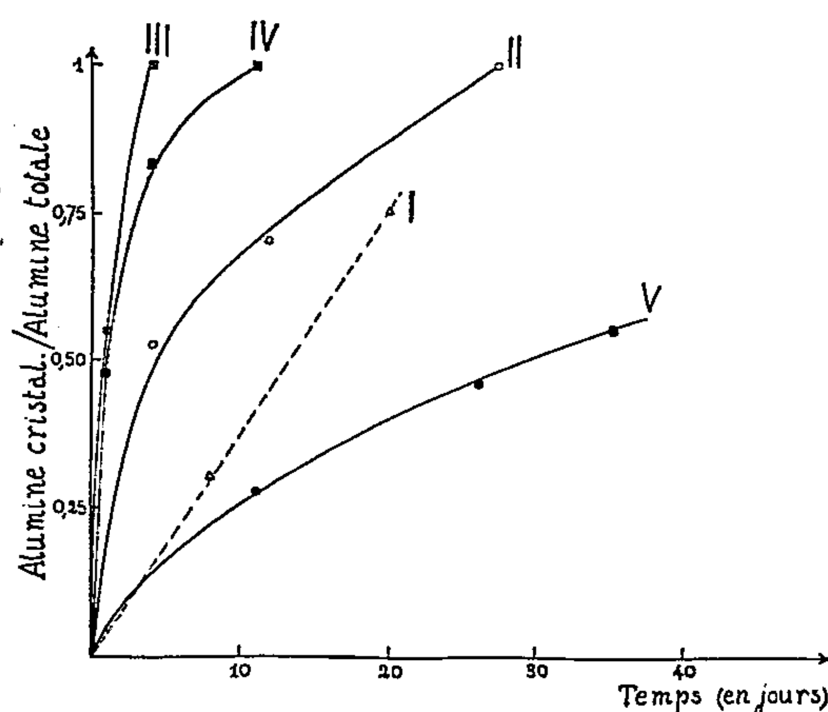



Fig. 2.

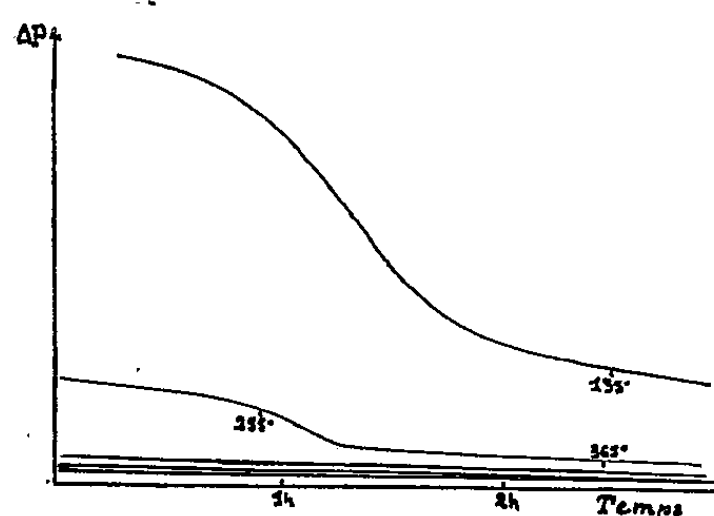



Fig. 3.

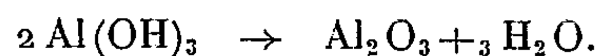
Fig. 2. — Variation de la vitesse de cristallisation de la bayérite en fonction de la teneur du coprécipité en hydroxyde ferrique.

I. Alumine pure.
II. Coprécipité à 20 moles % $Fe(OH)_3$.
III. Coprécipité à 55 moles % $Fe(OH)_3$.
IV. Coprécipité à 65 moles % $Fe(OH)_3$.
V. Coprécipité à 80 moles % $Fe(OH)_3$.

Fig. 3. — Courbe de thermopesée d'un coprécipité contenant de l'hydroxyde d'aluminium cristallisé.

équimoléculaire. De part et d'autre de cette composition, les vitesses de cristallisation décroissent très rapidement.

Dans ces expériences, nous avons dosé l'hydroxyde d'aluminium cristallisé en déterminant, par thermopesée, la perte de poids due à la déshydratation de ce composé, suivant l'équation



$$2\,Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Cette perte d'eau localisée entre 250 et 300° se distingue très bien sur la courbe du départ de l'eau retenue par l'alumine amorphe (*fig.* 3).

Lorsqu'on étudie, d'autre part, l'évolution des coprécipités par chauffage, on observe une action importante de l'alumine sur la température de cristallisation de l'oxyde ferrique. On sait, en effet, que les précipités amorphes d'hydroxyde ferrique, préparés dans les conditions indiquées précédemment, se déshydratent par chauffage et cristallisent vers 150° en

oxyde ferrique rhomboédrique $Fe_2O_3\alpha$. Nous avons constaté que la température de cristallisation de cet oxyde s'élève notablement si le précipité contient de l'hydroxyde d'aluminium (*fig.* 4) : l'écart de température peut atteindre 300°. Cette observation rejoint celle d'autres auteurs qui ont obtenu le même phénomène avec les coprécipités amorphes binaires ou ternaires contenant les oxydes de chrome, de zirconium et de nickel (3), (4).

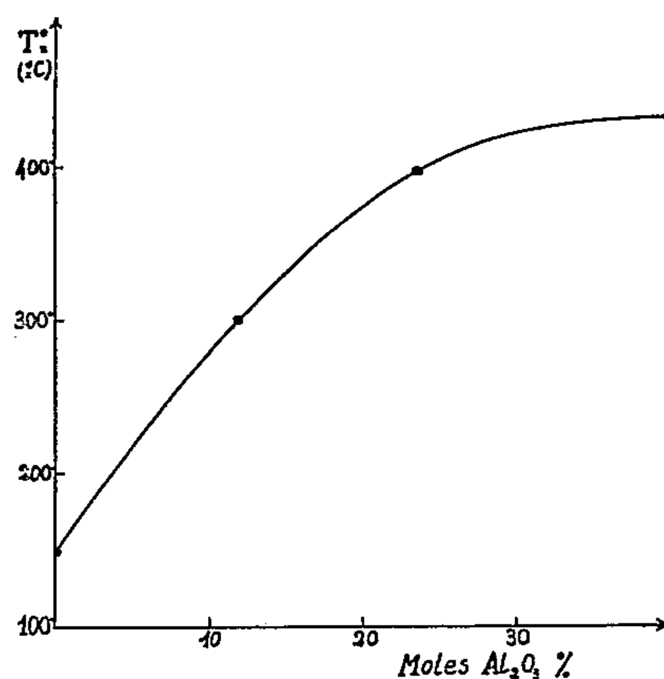



Fig. 4. — Variation de la température de cristallisation de $Fe_2O_3\alpha$ en fonction de la teneur du coprécipité en alumine.

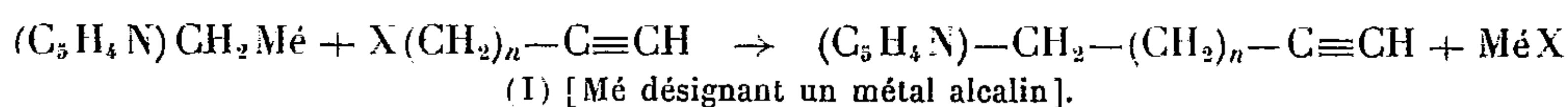
*En conclusion*, nous avons caractérisé de deux façons différentes une interaction entre les hydroxydes de fer III et d'aluminium amorphes coprécipités : d'une part, l'hydroxyde ferrique oriente la cristallisation de l'alumine dans l'eau vers la bayérite, et agit sur la vitesse de cette cristallisation. D'autre part, l'alumine élève notablement la température de cristallisation de l'oxyde ferrique amorphe sous la forme de $Fe_2O_3\alpha$ rhomboédrique.

(1) G. MONTEL, *Ann. Chim.*, 13e série, 3, 1958, p. 332.
(2) J. STOCKER et R. COLLONGUES, Mémoires présentés à la Section de Chimie minérale, *XVIe Congrès international de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1957, p. 647.
(3) X. O. MILLIGAN et L. M. WATT, *J. Phys. Coll. Chem.*, 52, 1948, p. 230.
(4) M. S. K. BHATTACHARYYA et S. KAMESWARI, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 823.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Phénomènes de compétition entre hydrogènes mobiles, dans la série des pyridylalcynes vrais.* Note de MM. **Jean-Albert Gautier** et **Marcel Miocque**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans les pyridylalcynes existent deux atomes d'hydrogène mobiles, l'un correspondant à la fonction acétylénique vrai et l'autre au $CH_2$ juxtanucléaire. On a comparé leur réactivité respective vis-à-vis de l'alcoylation et de la réaction de Mannich; l'hydrogène acétylénique se montre le plus mobile.

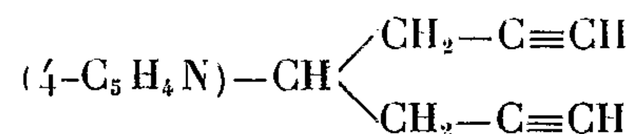
Dans une Note précédente ([1]) nous avons comparé la mobilité de l'hydrogène méthylique des diverses picolines et de l'hydrogène acétylénique vrai, et constaté que l'hydrogène des 2- et 4-picolines, plus réactif que celui des halogénoalcynes, permettait la synthèse de 2- et 4-pyridylalcynes vrais selon la réaction



$$(C_5H_4N)CH_2Mé + X(CH_2)_n{-}C{\equiv}CH \rightarrow (C_5H_4N){-}CH_2{-}(CH_2)_n{-}C{\equiv}CH + MéX$$

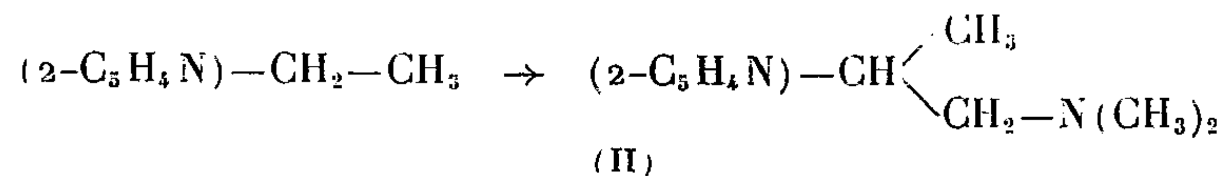
(I) [Mé désignant un métal alcalin].

Dans certains cas, même, on observe en série 4-picolique la réaction supplémentaire d'un deuxième hydrogène du chaînon $CH_3$ conduisant à des dérivés à deux fonctions acétyléniques, tels que



$$(4\text{-}C_5H_4N){-}CH\begin{cases}CH_2{-}C{\equiv}CH\\CH_2{-}C{\equiv}CH\end{cases}$$

Bien que non justiciable du test de Zerewitinoff, le second hydrogène « méthylénique » est donc lui-même susceptible d'une certaine mobilité et, dans les 2- et 4-pyridylalcynes de l'équation (I), il peut entrer en compétition avec l'hydrogène acétylénique terminal. Nous avons étudié ce phénomène vis-à-vis de deux réactions propres à l'hydrogène mobile : l'alcoylation par l'intermédiaire des dérivés alcalins et la réaction de Mannich. Toutes deux sont, on le sait, applicables tant aux acétyléniques vrais ([2]) qu'aux 2- et 4-picolines et à leurs homologues; c'est ainsi que, dans le cas de ces derniers, Tséou-Heou-Feo ([3]) a soumis à une réaction de Mannich l'éthyl-2-pyridine :

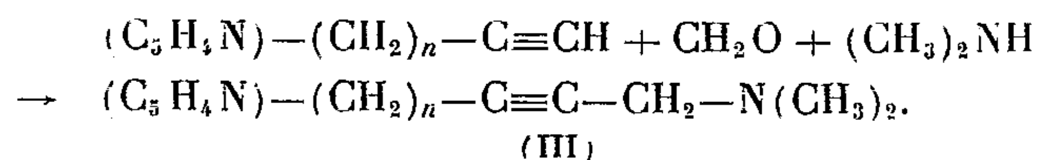


$$(2\text{-}C_5H_4N){-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow (2\text{-}C_5H_4N){-}CH\begin{cases}CH_3\\CH_2{-}N(CH_3)_2\end{cases}$$

(II)

Nous avons observé pour notre part les résultats suivants :

1° *Réaction de Mannich* [avec $(CH_3)_2NH$]. — Appliquée aux 2- et 4-pyridylalcynes elle n'a intéressé que la fonction acétylénique



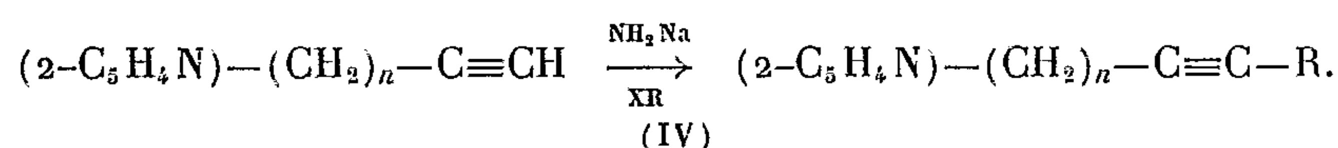
$$(C_5H_4N){-}(CH_2)_n{-}C{\equiv}CH + CH_2O + (CH_3)_2NH$$
$$\rightarrow (C_5H_4N){-}(CH_2)_n{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}N(CH_3)_2.$$

(III)

La constitution des amines acétyléniques obtenues a été prouvée par la disparition des réactions analytiques de la fonction acétylénique vraie et par identification à des corps de référence obtenus par une voie différente (condensation dans l'éther d'une amine acétylénique ω-chlorée avec le picolyl-lithium).

En aucun cas l'addition du reste $CH_2—N(CH_3)_2$ ne s'est faite sur le carbone picolique; l'hydrogène acétylénique terminal est donc ici le plus réactif.

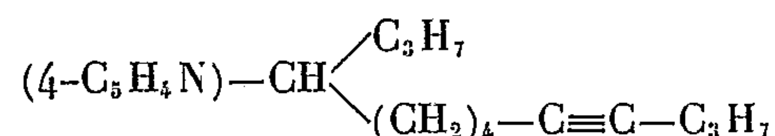
2° *Réaction d'alcoylation* (avec halogénure d'alcoyle + amidure). — Les résultats sont plus nuancés; avec les 2-pyridylalcynes, on observe aussi seulement la réaction classique d'allongement de la chaîne éthynylée



$$(2\text{-}C_5H_4N)-(CH_2)_n-C\equiv CH \xrightarrow[XR]{NH_2Na} (2\text{-}C_5H_4N)-(CH_2)_n-C\equiv C-R. \quad (IV)$$

L'hydrogène acétylénique a seul subi la substitution et sa réactivité l'emporte donc une fois encore sur celle de l'hydrogène du méthyle picolique.

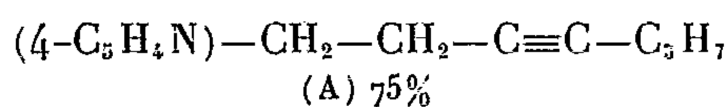
Dans le cas des 4-pyridylalcynes, en revanche, et en utilisant un excès d'halogénure et d'amidure (deux moles de chaque pour une d'alcyne) nous avons observé la formation du produit dialcoylé; ainsi, le 4-pyridyl-7-heptyne-1 opposé à $BrC_3H_7$ conduit au dérivé dipropylé



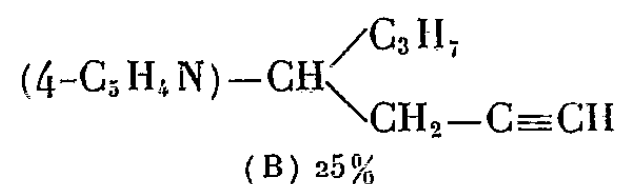
$$(4\text{-}C_5H_4N)-CH\begin{cases}C_3H_7\\(CH_2)_4-C\equiv C-C_3H_7\end{cases}$$

identifié par son picrate (F 66°,5). Dans ce corps, qui marque le terme ultime des substitutions attendues, les hydrogènes mobiles picolique et acétylénique ont été affectés ensemble par l'alcoylant.

Cette double réaction peut même se manifester sans qu'intervienne un excès de réactif, et alors l'alcoyle substituant se partage entre les deux isomères de substitution possibles; ainsi le (4-pyridyl)-4-butyne-1, donne naissance, avec des proportions équimoléculaires de réactifs (1 mole d'halogénure et 1 mole d'amidure pour 1 d'alcyne) au mélange de deux dérivés A et B dans lesquels l'alcoylation porte respectivement sur la fonction acétylénique et sur l'hydrogène picolique



$$(4\text{-}C_5H_4N)-CH_2-CH_2-C\equiv C-C_3H_7 \quad (A)\ 75\%$$



$$(4\text{-}C_5H_4N)-CH\begin{cases}C_3H_7\\CH_2-C\equiv CH\end{cases} \quad (B)\ 25\%$$

Ces deux isomères, pratiquement inséparables, se forment dans les proportions respectives de 75 % de A et 25 % de B, ainsi que le montre le dosage de l'hydrogène acétylénique.

Il apparaît donc qu'en série 4-picolique la mobilité du deuxième hydrogène picolique entre en compétition avec celle de l'hydrogène acétylénique, cette dernière restant toutefois prépondérante.

De l'ensemble de ces faits il ressort que si le premier hydrogène 2- et 4-picolique (« méthylique ») se montre plus mobile que l'hydrogène acétylénique ([1]), inversement ce dernier l'est généralement plus que le deuxième hydrogène picolique (« méthylénique ») sans que cette prédominance exclue tout phénomène de compétition. Cette constatation rapproche le deuxième hydrogène du $CH_3$ 2- et 4-picolique du premier hydrogène de la 3-picoline ([1]); on peut y voir une extension à la tentative de hiérarchisation que nous avons précédemment proposée entre les divers hydrogènes mobiles des picolines et des alcynes.

([1]) J.-A. Gautier et M. Miocque, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2785.

([2]) C. Mannich et Fu Tsong Chang, *Ber.*, 66, 1933, p. 418.

([3]) Tséou Heou Feo, *Bull. Soc. Chim.*, 2, 1935, p. 90; *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1242.

(*Faculté de Pharmacie de Paris, Chaire de Chimie organique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des magnésiens sur l'éthoxy trichloro-1.1.3 propène; passage aux acétals de cétones α-éthyléniques α'-acétyléniques.* Note de MM. **Henri Normant** et **Serge Lecolier**, présentée par M. Marcel Delépine.

On a préparé divers éthers dichlorés $R.CH(OC_2H_5).CH{=}CCl_2$. Ceux-ci, traités par KOH éthanolique, conduisent : *a.* si R = alcoyle à des éthers chloroacétyléniques; *b.* si R = $C_6H_5$ ou vinyle à des acétals de cétones α-éthyléniques α'-acétyléniques; *c.* si R = alcynyle à des acétals de cétones α-acétyléniques, α'-β-chlorovinyliques). Ces acétals, notamment *b* permettent de nombreuses synthèses.

L'éthoxy trichloro-1.1.3 propène $C_2H_5O.CHCl.CH{=}CCl_2$ [1] a été traité par divers magnésiens aliphatiques, aryliques, vinyliques et acétyléniques. Il conduit, avec des rendements de 60 à 80 %, aux éthers dichlorés $R.CH(OC_2H_5).CH{=}CCl_2$.

*Éthers dichlorés.*

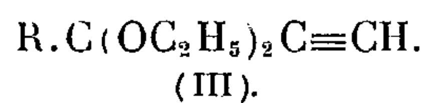
| R. | É/p. | $n_D^{20}$. | $d_4^{20}$. | Rdt (%). |
|---|---|---|---|---|
| $n$-$C_7H_{15}$ | 88/0,1 | 1,4550 | 0,986 | 75 |
| $C_6H_5$ | 105/2 | 1,5303 | 1,198 | 83 |
| $CH_3.CH{=}CH$ | 78/12 | 1,4698 | 1,097 | 64 |
| $CH_2{=}C(CH_3)$ | 72/12 | 1,4646 | 1,095 | 55 |
| $(CH_3)_2C{=}CH$ | 90/12 | 1,4793 | 1,092 | 62 |
| $CH_3.C{\equiv}C$ | 100/19 | 1,4793 | 1,1494 | 75 |
| $C_4H_9.C{\equiv}C$ | 110/1 | 1,4771 | 1,081 | 65 |
| $C_6H_5.C{\equiv}C$ | 114/0,07 | 1,5544 | 1,171 | 73 |

Le comportement de ces éthers, vis-à-vis de KOH éthanolique et à reflux, diffère selon leur structure.

Les composés (I) aliphatiques à groupement alcoyle, perdent HCl et engendrent des *éthers chloroacétyléniques* (II) [2].

$R.CH(OC_2H_5)C{\equiv}CCl$ (II) (Rdt 50 à 55 %) (R = $n$-$C_7H_{15}$; $É_{0,1}$ 93; $n_D^{20}$ 1,4480; $d_4^{20}$ 0,875).

Les composés (I) à substituants R=arylique ou vinylique conduisent à des *acétals acétyléniques* (III) (Rdt 40 à 60 %).



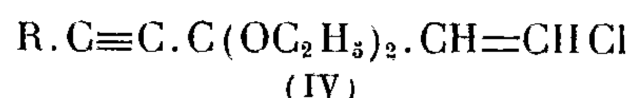
$R.C(OC_2H_5)_2C{\equiv}CH$. (III).

*Acétals acétyléniques* (III).

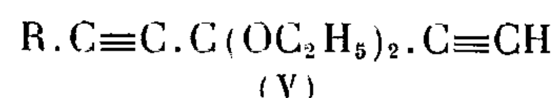
| R. | É/p. | $n_D^{20}$. | $d_4^{20}$. | Rdt (%). | 2.4-DNPH. |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5$ | 72/0,1 (F 51°) | 1,5024 | – | 58 | 220 |
| $CH_3.CH{=}CH$. | 67/12 | 1,4396 | 0,904 | 57 | 161 [3] |
| $CH_2{=}C(CH_3)$ | 63/12 | 1,4368 | 0,913 | 41 | 145 |
| $(CH_3)_2C{=}CH$ | 78/12 | 1,4463 | 0,918 | 45 | 172 |

KOH tertiobutylique provoque une dégradation et si $R = CH_3.CH{=}CH$ on isole de l'acide crotonique.

Avec les éthers (I) à groupement alcynyle, il se fait surtout des *acétals chlorovinyliques* (IV) et un peu (2 à 10 %) d'acétals biacétyléniques (V), éliminables par traitement à $Cu_2Cl_2$ ammoniacal.



$$R.C{\equiv}C.C(OC_2H_5)_2.CH{=}CHCl \quad \text{(IV)}$$

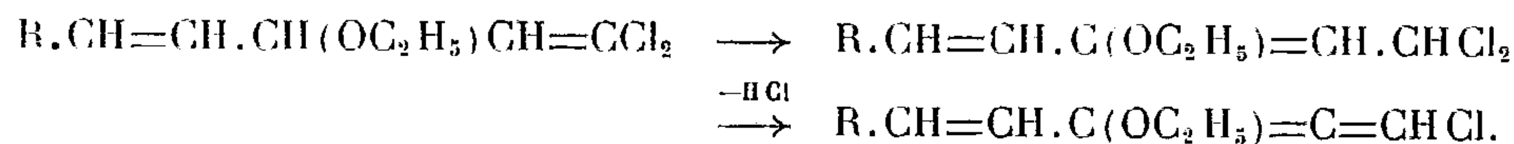


$$R.C{\equiv}C.C(OC_2H_5)_2.C{\equiv}CH \quad \text{(V)}$$

*Acétals* (IV).

| R. | É/p. | $n_D^{20}$. | $d_4^{20}$. | 2.4-DNPH. |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3.C{\equiv}C$.......... | 99/19 | 1,4646 | 1,033 | 178 |
| $C_4H_9.C{\equiv}C$.......... | 97/1 | 1,4618 | 1,049 | - |
| $C_6H_5.C{\equiv}C$.......... | 118/0,2 | 1,5263 | 1,064 | 185 |

On peut interpréter ces résultats inattendus par les réactions suivantes :



$$R.CH{=}CH.CH(OC_2H_5)CH{=}CCl_2 \longrightarrow R.CH{=}CH.C(OC_2H_5){=}CH.CHCl_2 \xrightarrow{-HCl} R.CH{=}CH.C(OC_2H_5){=}C{=}CHCl.$$

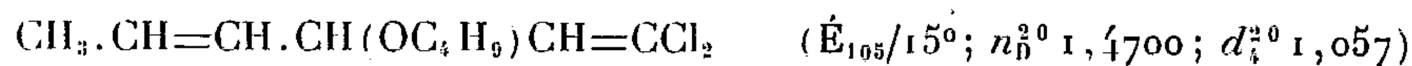
L'intermédiaire allénique fixe, ensuite, l'alcool et perd HCl.

Ce mécanisme est basé sur divers faits :

*a.* Échec des essais d'obtention de composés analogues à (II), R étant vinylique, en utilisant la quantité de KOH éthanolique ou tertiobutylique nécessaire à minéraliser un seul atome de chlore.

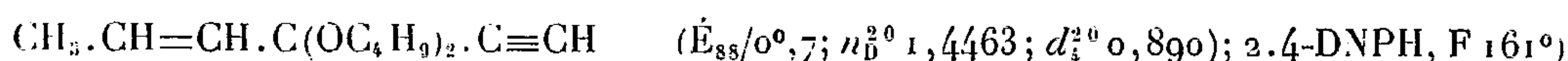
*b.* Arrêt au stade chlorovinylique si R est un reste alcynyle.

*c.* Obtention d'acétals butyliques avec KOH et butanol



$$CH_3.CH{=}CH.CH(OC_4H_9)CH{=}CCl_2 \quad (É_{105}/15^\circ;\ n_D^{20}\ 1,4700;\ d_4^{20}\ 1,057)$$

conduit à



$$CH_3.CH{=}CH.C(OC_4H_9)_2.C{\equiv}CH \quad (É_{88}/0^\circ,7;\ n_D^{20}\ 1,4463;\ d_4^{20}\ 0,890);\ 2.4\text{-DNPH, F } 161^\circ)$$

Par l'hydrolyse tartrique de (IV) $R = C_6H_5$, on obtient



$$C_6H_5.C{\equiv}C.CO.CH{=}CHCl \quad (F\ 31^\circ)$$

qui réagit sur la pipéridine pour donner



$$C_6H_5.C{\equiv}C.CO.CH{=}CH.NC_5H_{10} \quad (F\ 88^\circ).$$

Les acétals (III) se prêtent aux réactions classiques des alcynes :

*a.* Formation de magnésiens; par $C_2H_5MgBr$, on a préparé



$$CH_3.CH{=}CH.C(OC_2H_5)_2.C{\equiv}CMgBr$$

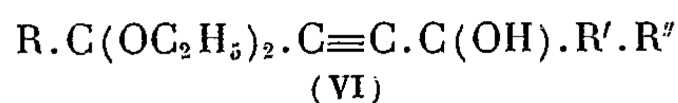
qui, condensé sur $n$-$C_3H_7CHO$, donne



$$CH_3.CH{=}CH.C(OC_2H_5)_2.C{\equiv}C.CHOH.C_3H_7 \quad (\text{Rdt } 30\ \%) \quad (É_{0,1}\ 106;\ n_D^{20}\ 1,4652).$$

*b.* Condensation avec les cétones en présence de KOH en milieu THF [4],

pour donner les carbinols (VI) :

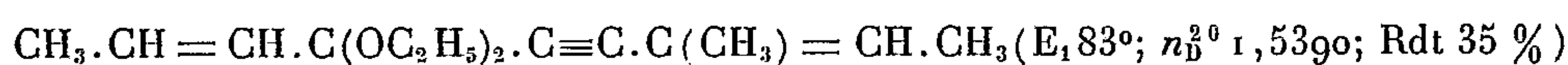


$$R.C(OC_2H_5)_2.C{\equiv}C.C(OH).R'.R''$$
(VI)

*Alcools* (VI).

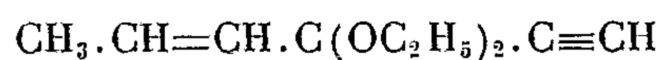
| | R. | R'. | R''. | É/*p*. | $n_D^{20}$. | $d_4^{20}$. | Rdt (%). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (I)....... | $CH_3.CH{=}CH$ | Cyclohexyle | | 135/0,5 | 1,4823 | 0,995 | 70 |
| (II)....... | $CH_3.CH{=}CH$ | $CH_3$ | $C_2H_5$ | 94/0,5 | 1,4602 | 0,942 | 72 |
| (III)....... | $CH_2{=}C(CH_3)$ | $CH_3$ | $C_2H_5$ | 83/0,2 | 1,4578 | 0,943 | 68 |
| (IV)....... | $CH_2{=}C(CH_3)$ | $CH_3$ | $CH_3$ | 79/0,4 | 1,4548 | 0,945 | 70 |
| (V)....... | $(CH_3)_2.C{=}CH$ | $CH_3$ | $CH_3$ | 87/0,1 | 1,4601 | 0,940 | 67 |

La déshydratation de (II) par $POCl_3$, pyridine fournit



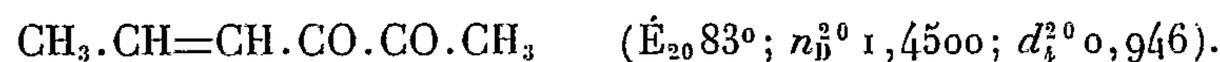
$CH_3.CH = CH.C(OC_2H_5)_2.C{\equiv}C.C(CH_3) = CH.CH_3$ ($É_1$ 83°; $n_D^{20}$ 1,5390; Rdt 35 %)

*c.* Hydratation de la liaison triple, d'où les *méthylvinylglyoxals.*



$$CH_3.CH{=}CH.C(OC_2H_5)_2.C{\equiv}CH$$

traité par HgO; $BF_3$-$(OC_2H_5)_2$, conduit à



$CH_3.CH{=}CH.CO.CO.CH_3$ ($É_{20}$ 83°; $n_D^{20}$ 1,4500; $d_4^{20}$ 0,946).

(1) A. N. NESMEYANOV, R. K. H. FREIDLINA et L. I. ZAKHARKIN, *Doklady Akad. Nauk U. R. S. S.*, 97, 1954, p. 91-94; *C. A.*, 1955, p. 8793.

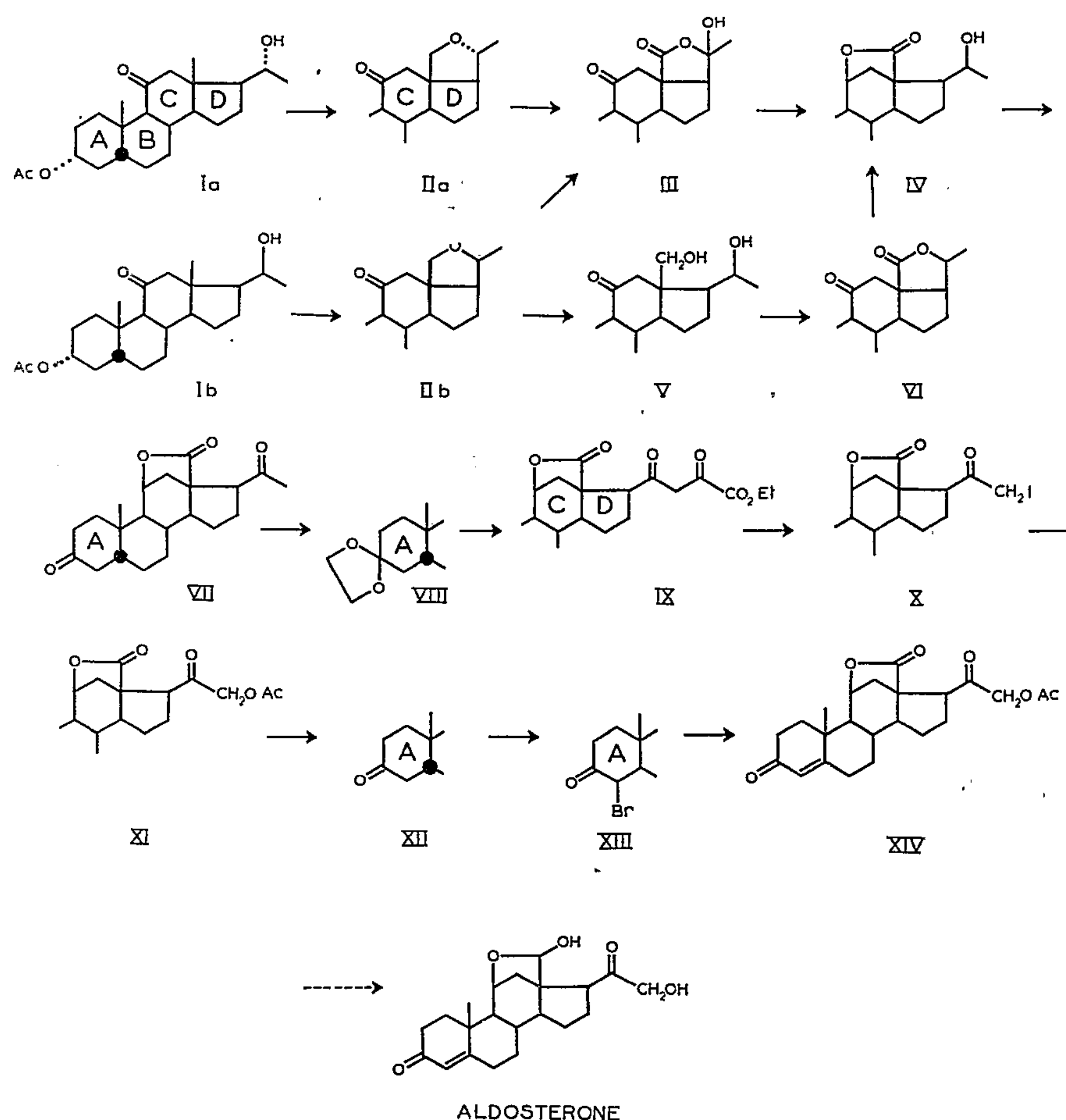
(2) L. I. ZAKHARKIN, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel Khim. Nauk*, n° 7, 1958, p. 846.

(3) K. BOWDEN, I. M. HEILBRON et E. R. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 39-45.

(4) P. CADIOT et A. WILLEMART, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 130; *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 100.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un accès à l'aldostérone à partir de structures stéroïdes de la série biliaire.* Note de MM. **Léon Velluz, Georges Muller, Roland Bardoneschi** et **André Poittevin**, transmise par M. Charles Dufraisse.

On sait que l'aldostérone, isolée en 1953 ([1]) par Reichstein, Wettstein et leurs collaborateurs, à partir des surrénales de bœuf, présente la singularité d'offrir un méthyle angulaire sous forme oxydée. La fonction aldéhydique en 18 constitue précisément la difficulté majeure d'accès à l'aldostérone à partir des matières premières habituelles des hémisynthèses




stéroïdes. On ne dispose pas encore, à notre connaissance tout au moins, d'une préparation de cette hormone à partir des stéroïdes naturels, tandis que sa première synthèse totale a été magistralement décrite en 1955 par l'École suisse ([2]).

*a.* L'isolement du méthyle angulaire par le centre quaternaire 13 ne permet pas d'approcher cette position par les méthodes classiques.

Aussi a-t-on formulé les principes, soit d'ouverture et de fermeture du cycle D pour faire passer une activation en 18 (3), soit, selon Jeger, d'atteinte directe de la position 18, au travers de l'espace, à partir d'une fonction agressive insérée transitoirement sur la chaîne (4), (5), (6).

| Produit n° | Désignation. | Formule brute. | $F_{inst}$ (°C). | $[\alpha]_D$ (°). |
|---|---|---|---|---|
| I *a*. | 3α-acétoxy 20α-hydroxy 11-oxo 5β-pregnane | $C_{23}H_{36}O_4$ | 179 | + 76 ± 5 ($CHCl_3$) |
| II *a*. | 3α-acétoxy 18.20α-époxy 11-oxo 5β-pregnane | $C_{23}H_{34}O_4$ | 171 | +113 ± 5 ($CHCl_3$) |
| II *b*. | 3α-acétoxy 18.20β-époxy 11-oxo 5β-pregnane | $C_{23}H_{34}O_4$ | 168 | + 67 ± 5 ($CHCl_3$) |
| III. | 3α.20-dihydroxy 18.20-époxy 11.18 dioxo 5β pregnane | $C_{21}H_{30}O_5$ | 232 | + 34 ± 5 (EtOH) |
| IV. | 3α.20β-dihydroxy 11β.18-époxy 18-oxo 5β-pregnane | $C_{21}H_{32}O_4$ | 310 | + 54 ± 5 (EtOH) |
| V. | 3α.18.20β-trihydroxy 11-oxo 5β-pregnane | $C_{21}H_{34}O_4$ | 218 | + 63 ± 5 ($CHCl_3$) |
| VI. | 18.20-époxy 3.11.18-trioxo 5β-pregnane | $C_{21}H_{28}O_4$ | 218 | + 10 ± 5 ($CHCl_3$) |
| VII. | 11β.18-époxy 3.18.20-trioxo 5β-pregnane | $C_{21}H_{28}O_4$ | 246 | + 55 ± 5 ($CHCl_3$) |
| VIII. | 11β.18-époxy 18.20-dioxo 3-éthylènedioxy 5β-pregnane | $C_{23}H_{32}O_5$ | 198 | + 65 ± 5 ($CHCl_3$) |
| IX. | 11β.18-époxy 18.20-dioxo 3-éthylènedioxy 21-éthoxalyl 5β-pregnane | $C_{27}H_{36}O_8$ | 188 | +109 ± 5 ($CHCl_3$) |
| X. | 21-iodo 11β.18-époxy 18.20-dioxo 3-éthylènedioxy 5β-pregnane | $C_{23}H_{31}O_5I$ | 225 | − 23 ± 10 ($CHCl_3$) |
| XII. | 21-acétoxy 11β.18-époxy 3.18.20-trioxo 5β-pregnane | $C_{23}H_{30}O_6$ | 201 | + 23 ± 10 ($CHCl_3$) |
| XIV. | 21-acétoxy 11β.18-époxy 3.18.20-trioxo pregna 4-ène | $C_{23}H_{28}O_6$ | 185-188 | +117 ± 5 ($CHCl_3$) |

Parmi les diverses tentatives ainsi décrites, l'attaque par le tétracétate de plomb d'un dérivé 20-hydroxylé non oxygéné en 11 conduit à un enchaînement époxydique 18-20 (6). L'application de cette méthode aux 11-cétostéroïdes nous a paru ouvrir une voie vers l'aldostérone. Les conditions expérimentales de cette réaction-clef sont, en effet, exceptionnellement simples. Cependant, nous avons observé que les résultats de l'oxydation tétracétique dépendaient largement de la configuration en 20 des dérivés hydroxylés obtenus par réduction du 3α-acétoxy 11.20-dioxo 5β-pregnane (7). Tandis que la forme 20α, I*a*, fournit 80 % d'époxyde 18-20, II*a*, $[\alpha]_D + 113^\circ$, l'épimère 20β, I *b*, ne conduit qu'à un rendement moitié en époxyde correspondant, II *b*, $[\alpha]_D + 67^\circ$.

*b*. Les époxydes, II *a* et II *b*, conduisent, par une double oxydation chromique en 18 et 20, à la lactone III issue d'une forme hémiacétalique

de la cétone 20 et du carboxyle 18 ainsi formés. La réduction consécutive par le borohydrure des fonctions 11 et 20 va de pair avec un basculage du pont lactonique vers le cycle C, IV.

La nouvelle lactone, IV, est également accessible par ouverture acétylante de l'époxyde II *b*, saponification et oxydation du dérivé hydroxylé, V, en une lactone, VI. Comme dans le cas précédent, la réduction en 11 est solidaire du passage de la fonction lactonique de 20 en 11.

*c*. Après oxydation des hydroxyles 3 et 20, VII, et désactivation de la fonction en 3 par monocétalisation, VIII, on introduit l'acétoxyle en 21 par la méthode de Ruschig ([8]). Cette méthode met à profit une oxalylation temporaire pour diriger en 21 la fixation d'un atome d'iode, qu'on échange ensuite par acétolyse (VIII→IX→X→XI).

Après libération du carbonyle en 3, XII, la double liaison 4-5 est créée, selon les méthodes usuelles, par bromuration, XIII, et déhydrobromuration, XIV.

Le tableau ci-avant rassemble les caractéristiques des principaux intermédiaires obtenus.

*d*. Le 21-acétoxy 11 β.18-époxy 3.18.20-trioxo pregna 4-ène, XIV, F 185-188°, $[\alpha]_D + 117^\circ$ (chloroforme), terme final de cette préparation, est identique au produit déjà obtenu par Wettstein ([9]) et qui a conduit à l'aldostérone par réduction ménagée de la lactone en hémiacétal 18-11 après protection usuelle des carboxyles 3 et 20.

(1) S. A. Simpson, J. F. Tait, A. Wettstein, R. Neher, J. von Euw et T. Reichstein, *Experientia*, 9, 1953, p. 333.

(2) J. Schmidlin, G. Anner, J. R. Billeter et A. Wettstein, *Experientia*, 11, 1955, p. 365.

(3) D. H. R. Barton, A. Da S. Campos-Neves et A. I. Scott, *J. Chem. Soc. London*, 1957, p. 2698.

(4) P. Buchschacher, J. Kalvoda, D. Arigoni et O. Jeger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2905.

(5) F. Greuter, J. Kalvoda et O. Jeger, *Proc. Chem. Soc.*, 1958, p. 349.

(6) G. Cainelli, M. Lj. Mihailovic, D. Arigoni et O. Jeger, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1124.

(7) J. von Euw, A. Lardon et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1944, p. 821.

(8) H. Ruschig, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 878.

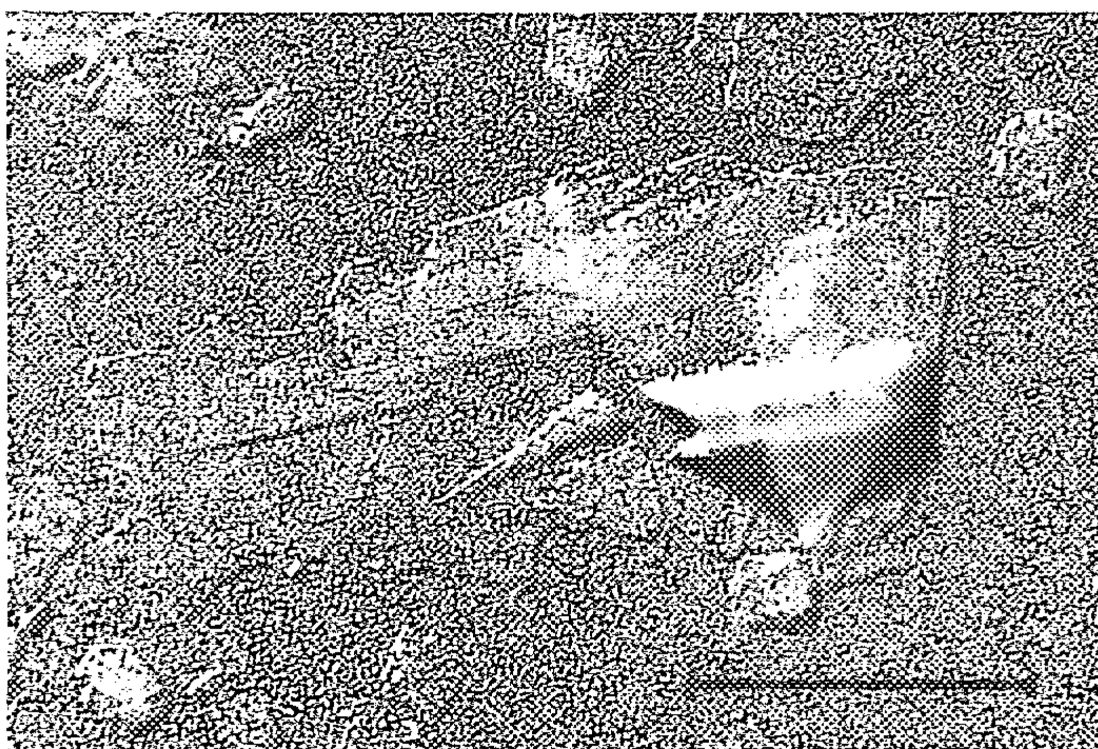
(9) J. Schmidlin, G. Anner, J. R. Billeter, K. Heusler, H. Ueberwasser, P. Wieland et A. Wettstein, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 2291.

*(Centre de Recherches Roussel-Uclaf.)*

MINÉRALOGIE. — *Étude en Microscopie et Microdiffraction électroniques de l'altération des cristaux de la kaolinite par une solution acide.* Note (*) de Mme AGNÈS OBERLIN et M. CYRIL TCHOUBAR, transmise par M. Jean Wyart.

L'étude de l'altération de la kaolinite par une solution à pH 2 a montré la formation de fireclay, mis en évidence par microdiffraction électronique.

Nous avons poursuivi l'étude de l'influence des facteurs physicochimiques du milieu suspensif sur l'altération de la kaolinite. Nous avons conservé la même méthode de percolations-dessiccations déjà utilisée précédemment (1), (2), (3). Dans le présent travail, la kaolinite a été traitée par



une solution d'acide sulfurique à pH 2. Le choix de l'acide et le pH de la solution nous ont été suggérés par les résultats obtenus lors d'observations faites sur le terrain. En effet, dans les terrains contenant des schistes pyriteux, les eaux de drainage se chargent d'acide sulfurique jusqu'à des pH de 2 environ (4). Pour tenter d'accélérer les transformations expérimentales, nous avons choisi la plus basse valeur de pH observée dans la nature. L'altération de la kaolinite a été poursuivie pendant plusieurs mois.

L'examen, au microscope électronique, des échantillons altérés par l'acide, montre qu'au cours du traitement, un grand nombre de microcristaux de kaolinite se présentent en lattes allongées parallèlement à l'un des côtés du pseudo-hexagone. De plus, certaines de ces particules présentent des fissures parallèles à l'allongement. Le terme final correspond à des particules très minces, plus ou moins allongées et n'ayant plus le faciès pseudo-hexagonal net du minéral de départ (*fig.* 1).

L'étude, en microdiffraction électronique, du stade final de l'altération, montre que certains diagrammes de monocristaux correspondent à du fireclay. Pour interpréter ces diagrammes, nous avons employé la méthode

de reconnaissance des minéraux phylliteux, exposée dans une Note précédente ([5]). En effet, les distances entre taches peuvent être groupées par paires. Ceci, joint à l'existence d'un seul angle droit (l'angle entre les rangées réciproques [100] et [010]), permet déjà de conclure à la présence de fireclay. Une dernière confirmation est donnée par l'étude des intensités des taches des diagrammes. On constate que les taches $hk0$, où $k$ est multiple de trois, sont renforcées, les autres étant pratiquement éteintes. Ces résultats correspondent à ceux obtenus par diffraction des rayons X ([6]). Ceux-ci conduisent à des diagrammes Debye-Scherrer montrant la combinaison de réflexions $hk0$, où $k$ est multiple de trois et d'une bande 02.. Ces faits traduisent l'existence, dans la structure, de feuillets glissés de $n\,(b/3)$ et de feuillets totalement désordonnés suivant $b$.

L'allongement des particules de kaolinite et de fireclay a été relié au réseau cristallin à l'aide des diagrammes de microdiffraction électronique. Nous avons constaté ainsi que ces deux minéraux sont toujours allongés suivant le paramètre $a$.

Le mécanisme de transformation de la kaolinite en milieu acide peut être rapproché du mécanisme d'action de l'eau pure ([3]). Comme dans ce dernier cas, il est possible de supposer que le premier stade de l'altération est la tendance à la rupture des liaisons entre les feuillets, permettant à ceux-ci de glisser. On sait que les seuls types de glissements sont ceux conduisant, d'une part, à la métahalloysite (glissements désordonnés suivant $a$ et $b$); d'autre part, au fireclay (glissements suivant $b$). Le premier type a déjà été observé dans l'attaque par l'eau. La différence essentielle, dans le cas étudié ici, est la présence d'un nombre élevé de protons. Il nous a paru possible d'admettre l'insertion de couches acides entre les paquets de feuillets successifs, maintenant une cohérence partielle dans l'édifice, c'est-à-dire limitant les possibilités de glissements par l'établissement de liaisons hydrogène lâches. Au cours du séchage, ces couches se désorbent et les feuillets se ressoudent. L'élimination progressive de l'acide permet la réorganisation mutuelle des feuillets suivant les directions où les liaisons O—OH peuvent se prolonger normalement, c'est-à-dire uniquement avec un glissement suivant $b$.

Dans ce travail, nous avons montré que l'apparition du fireclay est provoquée par une solution altérante acide. Ceci est à rapprocher des échantillons argileux de sols tropicaux, montrant l'association fréquente de la kaolinite et du fireclay.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

([1]) A. OBERLIN et C. TCHOUBAR, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1624.

([2]) A. OBERLIN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1658.

([3]) A. OBERLIN et C. TCHOUBAR, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 308.

([4]) T. S. LOVERING, *Econ. Geology*, Mon. 1, 1949.

([5]) A. OBERLIN et C. TCHOUBAR, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3184.

([6]) R. H. S. ROBERTSON, G. W. BRINDLEY et R. C. MACKENZIE, *Amer. Miner.*, 39, 1954, p. 118.

GÉOLOGIE. — *Les rapports du Sidérolithique du Cher, daté Sonnoisien supérieur, avec le petit bassin tongrien de Gouzon (Creuse).* Note (*) de M. **Marc Deschamps**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Comparaison des faciès pétrographiques des sédiments gréso-arkosiques, argileux et sableux du bassin oligocène de Gouzon (Creuse) avec ceux du bassin de Deneuille-les Mines (Allier). Le substratum de ces bassins renferme des formations dinantiennes et stéphaniennes.

Vers l'Ouest et le Sud-Ouest du Massif Central, sur les feuilles au 80 000e d'Aigurande, d'Aubusson, de Guéret, de Confolens et d'Ussel, il faut noter des formations d'arkoses et d'argiles analogues dont l'âge ne peut être soupçonné que par continuité. L. de Launay en parle dans ses Notes sur « les terrains tertiaires de la Limagne bourbonnaise » (1). Ces terrains ont des aspects variés : près de Poumerolles et de Villesanges (Aubusson) dominent des sables argileux, des arkoses vertes et rouges. Le bassin de Gouzon apparaît à l'Ouest dans une cuvette bordée de porphyres (2), de roches cristallines et cristallophylliennes, où coexistent des sablons granitiques, des sables verdâtres, des fins cailloutis de quartz, des argiles sableuses grisâtres, dans lesquelles des veines de gypse apparaissent près de Boucherauds, avec des blocs d'arkoses silicifiées qui s'y associent. Sur le flanc nord du Massif Central, à Lavaud-Franche et Boussac, existent des formations du même genre avec des arkoses très développées à l'Ouest d'Argenton, qui se rattachent au Nord-Ouest à celles de la Brenne (3) et du Berry. Le Tongrien est ici une formation azoïque qui doit, d'après mes observations, se rattacher au Tertiaire de Montluçon. Les terrains qui le composent sont étroitement associés à la traînée dinantienne.

Une coupe relevée dans les sablières de Gouzon, donne de bas en haut :

— Socle cristallin et cristallophyllien.
— Argiles vertes et bariolées (15 m).
— Lits fins de grès ferrugineux avec des bancs blancs de 60 cm et des lentilles d'argiles blanches kaoliniques.
— Graviers et sables fins micacés.
— Bandes de sables ferrugineux rubanés, ocrés et limoniteux avec des quartz ferruginisés; argiles bleues et noires intercalées.
— Sables ferrugineux micacés avec des veines rouges de sables hématitiques.
— Sables noirs titanifères et manganésifères.
— Sables fins micacés grisâtres à stratification entrecroisée avec des lits sableux fins verdâtres.

Les sédiments qui composent la cuvette de Gouzon sont variés et multicolores. Les arkoses vertes y sont comparables sous le rapport pétrographique à celles de Deneuille-les-Mines.

1. *Arkoses vertes de Gouzon à plagioclases.* — Les minéraux métamorphiques sont abondants : grenats, épidote, zoïsite, rutile; à côté de ceux-ci on distingue des fragments d'anatexites schisteuses à nodules de silli-

manite, des micaschistes oligoclasiques à biotite, chlorite et actinote. La pâte arkosique verte, opalifère et chloriteuse renferme des minéraux clastiques anguleux, tels que quartz, séricite, albite, biotite en voie de chloritisation, de 0,5 à 1,1 mm. Dans les espaces des gros cristaux, on voit un mélange d'agrégats albitiques et oligoclasiques et des paillettes séri-citeuses. Les plus importants minéraux sont représentés par des feld-spaths (25 %) : orthoses albitisées, albite avec des fines inclusions écailleuses de séricite, lesquelles sont le plus souvent localisées dans la pâte, enrobent les macrocristaux et en dessinent les contours. A côté de l'orthose coexistent des petits fragments de microclines. Des quartz de micaschistes à musco-vite (45 %) sont abondants dans le ciment et fournissent à celui-ci les nombreux micas qui lui confèrent une véritable texture phylliteuse. D'autres galets anguleux de micaschistes oligoclasiques à 13 % d'anor-thite et de gneiss à deux micas sont noyés dans un ciment concrétionné et fortement opalifère; certains microgalets subarrondis de 2 mm de diamètre représentent des gneiss supérieurs à oligoclase (An 25 à 30 %) issus du complexe schisto-cristallin de Vesneiges, Lascaux et des granites d'anatexie d'Evaux-les-Bains. Autour des cristaux d'albite s'associent des concrétions globulaires d'opale de 0,5 mm, avec une concentration notable d'éléments chloritoïdes. Des grains microscopiques de rutiles et des tourmalines authigènes se développent dans la matrice où souvent les plagioclases sont en voie de disparition. L'épigénie complexe d'un cristal d'albite montre que ses contours sont encore respectés et l'on peut le deviner au sein du ciment par la présence de particules micro-cristallines associées, comme kaolinite, séricite (30 %), quartz crypto-cristallins; microcalcédonite, chloritoïde, phyllite jaune verdâtre et mem-braneuse. Des masses amorphes d'indice 1,44 présentent localement des aires microcristallines avec des inclusions micacées et ferrugineuses.

2. *Arkoses grises et vertes à feldspaths blanc nacré de Deneuille-les-Mines.* — Il s'agit d'une arkose et de roches arkosiques à orthoses et à albites, à ciment séricíteux, phylliteux et chloriteux avec des biotites; cet ensemble est traversé par des filonnets d'argilites rouges et de calcédonite beige et blanche. Ces arkoses prennent, en quelque sorte, racine dans le socle de granite à porphyroblastes d'orthoses roses. La pâte quartzo-micacée, kaolinique, opalifère, montre des belles concrétions composées d'oxydes et d'hydroxydes ferriques. La limonite colloïdale se cristallise en fibres orientées de goethite. Les cristaux clastiques d'albite, blancs porcela-niques présentent environ 5 % d'anorthite. Ils forment un quadrillage à 79° sur le plan (010) et montrent une extinction moirée; les deux macles albite et péricline sont entrecroisées. Ce matériel quartzo-feldspathique coexiste avec des galets de roches granitiques à orthose, albite et andé-sine, des granites porphyroïdes à biotites et des grands cristaux d'orthoses et de microcline : des microgalets de grès fin pélitique à ciment d'opale, matériel issu des formations stéphaniennes voisines. La cordiérite du

granite est souvent altérée et transformée en chlorite et séricite. De nombreux minéraux métamorphiques parsèment le ciment et ont été empruntés à une zone de micaschistes inférieurs à biotite et de micaschistes supérieurs à séricite, chlorite, phyllite et albite. Les quartz portent des phyllites qui se retrouvent dans le ciment sous forme d'illite, de kaolinite, de phyllite rouge et jaune. Des biotites tordues et chloritisées sont souvent associées à des agrégats orthosiques, dans lesquelles elles sont moulées. La matrice est chlorito-argileuse et microcristalline; des minéraux authigènes y apparaissent comme des biotites, chlorites, orthoses et quartz. Les zircons assez nombreux polarisent encore dans les teintes vives. L'opale constitue des noyaux et des petites concrétions donnant des figures de fausses croix noires en lumière convergente. Des paquets de micas blancs et de séricite enveloppent les quartz qui forment tantôt des grains lenticulaires ou des fragments à extinction onduleuse avec des bords crénelés et des inclusions aciculaires de sillimanite, tantôt des fragments en agrégats quartzitiques ou à texture schistoïde par tectonisation. Dans certains cas on observe la disparition complète de la biréfringence du minéral.

*Conclusions.* — Il y a lieu de considérer comme équivalentes ces formations que la légende de la carte géologique de France distingue. On passe progressivement des faciès kaolineux-arkosiques de Deneuille aux faciès kaolineux-sableux de Gouzon, par l'intermédiaire de lambeaux d'argilites et d'arkoses cristallines placées sur les crêtes de Lavaud-Franche et de Boussac, où dominent des argiles marbrées de teintes variées, blanches, rouge vif et ocre jaune, durcies par la silice ou mélangées aux sables et aux graviers.

Les minéraux clastiques reconnus dans ces roches reflètent fidèlement la lithologie du continent érodé.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) *Bull. Serv. Cart. géol. Fr.*, 26, n° 147, 1922, p. 12 et 13.

(2) L. DE LAUNAY, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), 21, 1887-1888, p. 84.

(3) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2167.

(*Laboratoire de Sédimentologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Extension du Tournaisien dans la région de Taouz et dans le Sud du Tafilalt (Maroc).* Note (*) de M. **Henri Hollard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des schistes à *Protocanites* montrent l'existence du Tournaisien dans le Sud du Tafilalt et permettent de paralléliser les séries de cette région avec celles, plus occidentales, du Maïder. Ses rapports avec la série infraviséenne sont précisés. Les éléments d'une paléogéographie tournaisienne sont donnés.

Au cours des recherches sur la stratigraphie du Carbonifère dans la région de Taouz, effectuées en avril 1959 en compagnie de MM. J. Agard et B. Owodenko, la découverte de gisements de goniatites tournaisiennes dans les schistes d'El-Atrous (à 11,5 km au Nord-Ouest de Taouz, feuille Taouz au 1/200 000e, coord. Lambert, Sud-Maroc, $x = 624,1$; $y = 444$) a permis de vérifier l'hypothèse de l'extension du Tournaisien dans la région de Taouz, émise lors de la découverte de *Gattendorfia* dans le Maïder [1].

Les gisements se trouvent dans une série qui constitue le flanc sud d'un long et étroit synclinal d'axe est-ouest, s'étendant à partir de l'oued Ziz, un peu au Nord de Taouz, jusqu'au voisinage de l'oued Rheris. La partie gréseuse de cette série (*grès du jbel Ouaoufilal*) dessine une crête monoclinale à pendage nord ou nord-est qui enveloppe les séries dévonienne, silurienne et ordovicienne du jbel Tadaout.

La coupe levée au-dessus des calcaires du Dévonien supérieur, datés dans les coupes voisines et atteignant la zone à *Oxyclymenia*, est la suivante, de bas en haut :

1. Puissante série schisto-gréseuse psammitique, se chargeant en bancs gréseux vers le haut et passant en continuité au terme suivant (250 à 300 m);
2. Grès-quartzites du jbel Ouaoufilal, lités, à *ripple-marks* et à stratification entrecroisée, à cassure gris verdâtre, à patine brun-noir, contenant de volumineuses lentilles de grès massifs brun rougeâtre, formant les crêtes du jbel Ouaoufilal et d'El Atrous (100 m);
3. Schistes argileux gris clair à petits nodules plats, renfermant parfois des concrétions en *septaria* et des lits à *cone-in-cone* rouges; la puissance de ces schistes, qui constituent le remplissage du synclinal, n'a pas pu être mesurée ici, mais c'est vers leur base que se trouvent les goniatites des gisements d'El-Atrous, dans les petits nodules plats, gris clair, siliceux.

La plupart des fossiles appartiennent à une espèce du genre tournaisien *Protocanites* qui se rapproche beaucoup de *P. algarbiensis* Pruvost, du Tournaisien du Portugal, dont elle ne semble différer que par des flancs un peu plus arrondis. Plusieurs *Imitoceras subbilobatum* (Münster), identiques à ceux qui accompagnent les *Gattendorfia* du Maïder et du Drâa, et un fragment attribuable à *Gattendorfia* indiquent le Tournaisien inférieur. Mais nous avons trouvé aussi un *Pericyclus* gr. *princeps* (de Koninck), genre et espèce n'apparaissant qu'au Tournaisien supérieur. Cela pourrait

faire penser à l'apparition précoce de cette espèce dans le Tafilalt, si l'on pouvait affirmer que le niveau dont elle provient est strictement le même que celui de la *Gattendorfia* et d'*Imitoceras subbilobatum*, ce que la présentation du gisement ne permet pas, les nodules n'ayant pas été récoltés exactement en place et les schistes étant plus ou moins froissés au voisinage d'une faille.

Quoi qu'il en soit, les schistes argileux à petits nodules plats (terme 3 de la coupe) appartiennent au Tournaisien et leur base est l'équivalent latéral des couches à *Gattendorfia* du Maïder.

La série du jbel Ouaoufilal (termes 1 et 2) n'a livré jusqu'à présent qu'une maigre faune de *Chonetes* peu caractéristiques, mais sa position stratigraphique et son faciès en font l'équivalent des schistes et des grès d'Aguelmous-n-ou-Fezzou du Maïder, attribués à la base du Tournaisien [1]. Au Nord-Est de Taouz, autour des anticlinaux à cœur dévonien de Rich Znaïgui et de Mefis et, au Nord, le long de la rive droite de l'oued Ziz, affleure une série schisto-gréseuse identique à celle du jbel Ouaoufilal succédant aussi aux calcaires des zones supérieures du Famennien. L. Clariond, y voyant l'équivalent des schistes d'Erfoud, l'avait attribuée au Viséen inférieur transgressif. Cependant des levés détaillés sur le nouveau fond topographique de Taouz m'ont permis de constater que la série des grès était toujours subordonnée à des schistes gris clair à nodules et concrétions rouges, semblables à ceux qui accompagnent les schistes tournaisiens à *Protocanites* d'El-Atrous. Ces schistes n'ont pas livré d'autres fossiles, mais ils se trouvent à leur tour sous une série de schistes gris sombre avec lits de calcaires ferrugineux, s'enrichissant peu à peu en calcaires crinoïdiques vers le Sud et passant latéralement aux schistes et aux calcaires récifaux du jbel Begaa dont l'âge viséen inférieur, connu depuis longtemps [3], a été confirmé par les excursionnistes du 19e Congrès géologique [2] qui ont découvert dans les schistes des goniatites de cet âge (déterminées par O. H. Schindewolf). Les schistes et les grès du Rich Znaïgui, de Mefis ou de la rive droite du Ziz sont donc de même âge que ceux du jbel Ouaoufilal. Il en est de même de ceux qui, autour du jbel Begaa, affleurent au-dessous du Viséen inférieur et succèdent aux calcaires rouges de la zone V du Dévonien supérieur. L. Clariond les avait cartographiés en Famennien, tout en admettant la possibilité de la présence du Tournaisien au sommet de leur série [2]. Les géologues d'Algérie, présents à l'excursion du Congrès, avaient d'ailleurs souligné les étroites affinités des grès avec ceux qu'on attribue au Strunien à 150 km au Sud-Est du jbel Begaa, dans la Saoura [2].

Vers le Nord, en direction du Tafilalt *s. s.*, le Tournaisien diminue progressivement de puissance vers le Nord et l'Est. On peut lui attribuer les quelques dizaines de mètres de schistes verts intercalés de grès fins qui succèdent aux derniers calcaires dévoniens et sont l'équivalent des schistes et des grès du jbel Ouaoufilal (termes 1 et 2). Dans le Tafilalt *s. s.*

(région des palmeraies) les couches attribuées au Tournaisien marin continuent à perdre de la puissance vers le Nord et ne sont connues qu'au Sud du parallèle Erfoud. A Erfoud même, les schistes gris du Viséen inférieur (gisements de la « butte d'Erfoud ») reposent directement sur les calcaires dévoniens. Il est donc probable que la mer tournaisienne, venue du Sud, n'a pas atteint Erfoud au Nord, de même que, plus à l'Est, elle n'a pas atteint la région de Colomb-Béchar (5), ce qui permet de confirmer l'hypothèse d'une terre émergée dans cette région et d'en préciser le rivage Sud-Ouest.

Par contre, le Tournaisien marin à goniatites, faisant suite au Dévonien supérieur, est connu tant vers l'Ouest et le Sud-Ouest (Maïder et région du Coude du Drâa) (1), (4) que vers le Sud-Est [dans le Gourara, à 400 km de Taouz (6)]. Dans la Saoura, C. Pareyn (7) considère la série argileuse d'Olad-bou-Hadid comme un faciès lagunaire du Tournaisien inférieur. La description qu'il en fait rappelle les faciès à concrétions rouges et à *cone-in-cone* de la région de Taouz. Il semble évident que des relations très faciles existaient entre les différents points où les dépôts marins du Tournaisien ont été reconnus, ce qui semble exclure l'hypothèse ancienne d'une terre émergée sur l'emplacement actuel de l'Ougarta (8).

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) H. Hollard, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 792.

(2) *XIX*e *Congr. géol. int.*, Alger, 1952; *Compte rendu des excursions au Maroc*, sér. Maroc no 16, p. 60, 62.

(3) G. Delépine, *Bull. Soc. Géol. France*, 5e série, 9, 1939, p. 97-104.

(4) H. Hollard, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2651.

(5) P. Deleau, *XIX*e *Congr. géol. int.*, Alger, 1952, Monogr. région., 1re série.

(6) A. Meyendorff, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 199 et 209, 1939, p. 228.

(7) C. Pareyn, *Les massifs carbonifères du Sahara sud-Oranais*, *Thèse*, 1957 (sous presse).

(8) E. Roch, *Notes et M. Serv. géol. Maroc.*, no 80, 1950.

(*Service géologique du Maroc, Rabat.*)

OCÉANOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Au sujet des perfectionnements apportés à l'étude de la lumière diffusée par des échantillons d'eau de mer, et des résultats ainsi obtenus au large de Monaco.* Note (*) de M. **Alexandre Ivanoff**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Le nouvel appareillage consiste en bouteilles à prélèvement spéciales, en verre, qui, après prélèvement et sans être ouvertes, sont introduites elles-mêmes dans l'appareil de mesure. Les résultats ainsi établis sont assez bien reproductibles. On présente ceux qui ont été obtenus au large de Monaco en avril, en août, et en novembre 1959.

L'étude des propriétés diffusantes et polarisantes d'échantillons d'eau de mer prélevés à l'aide de bouteilles à renversement classiques puis transvasés dans un diffusiomètre [1] a fourni des résultats assez dispersés

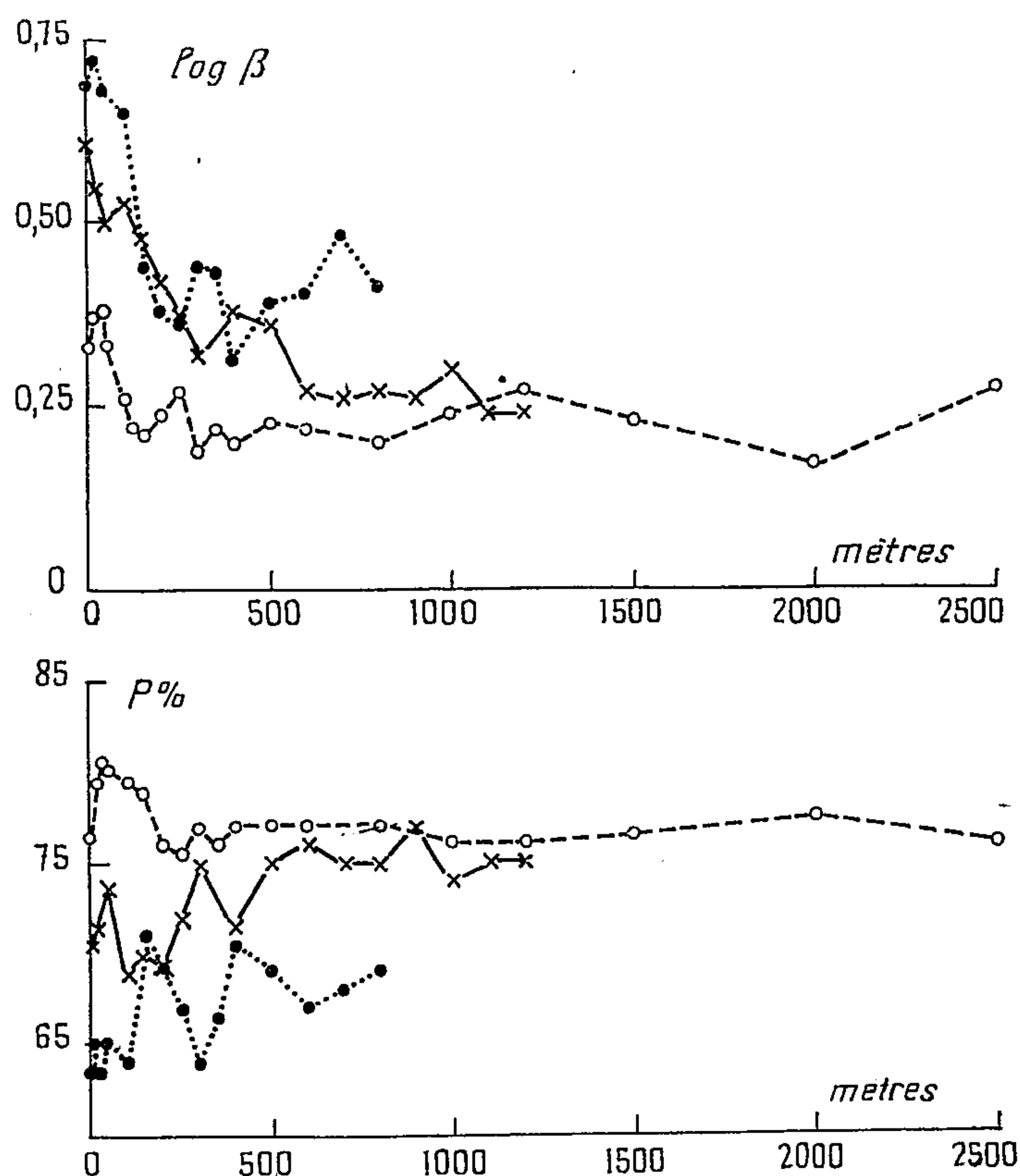
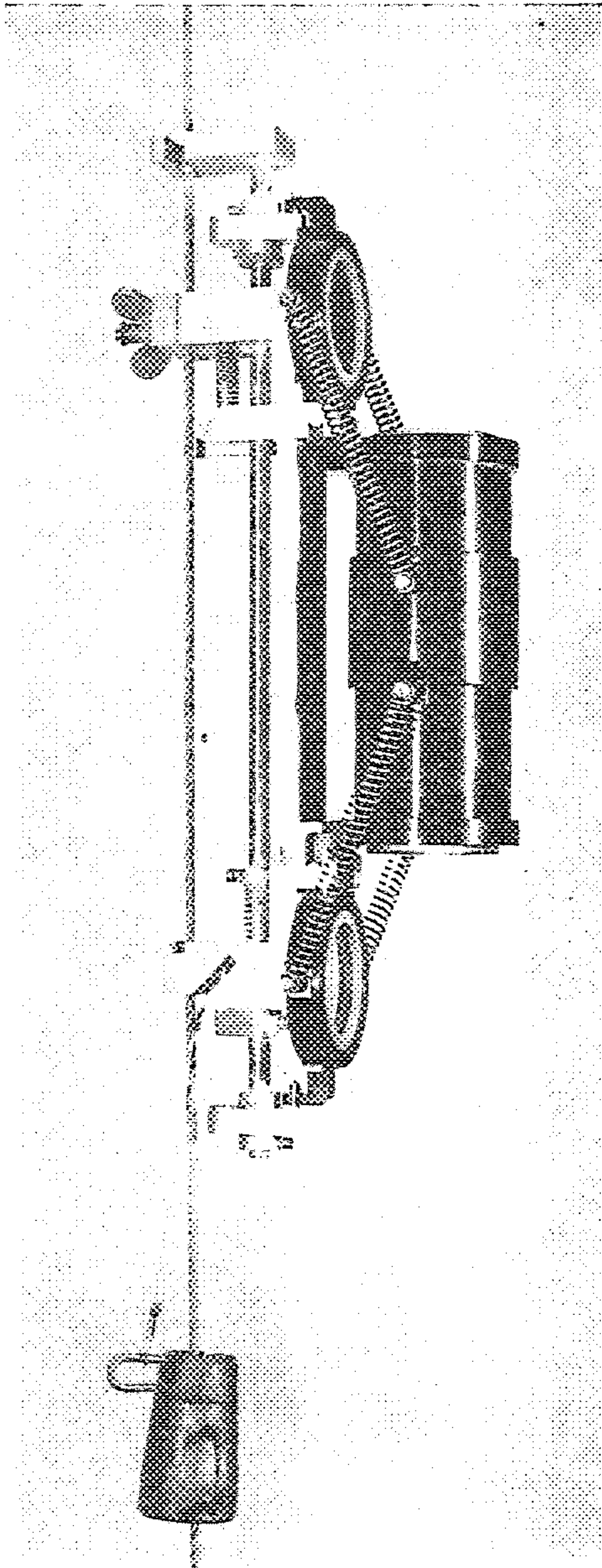
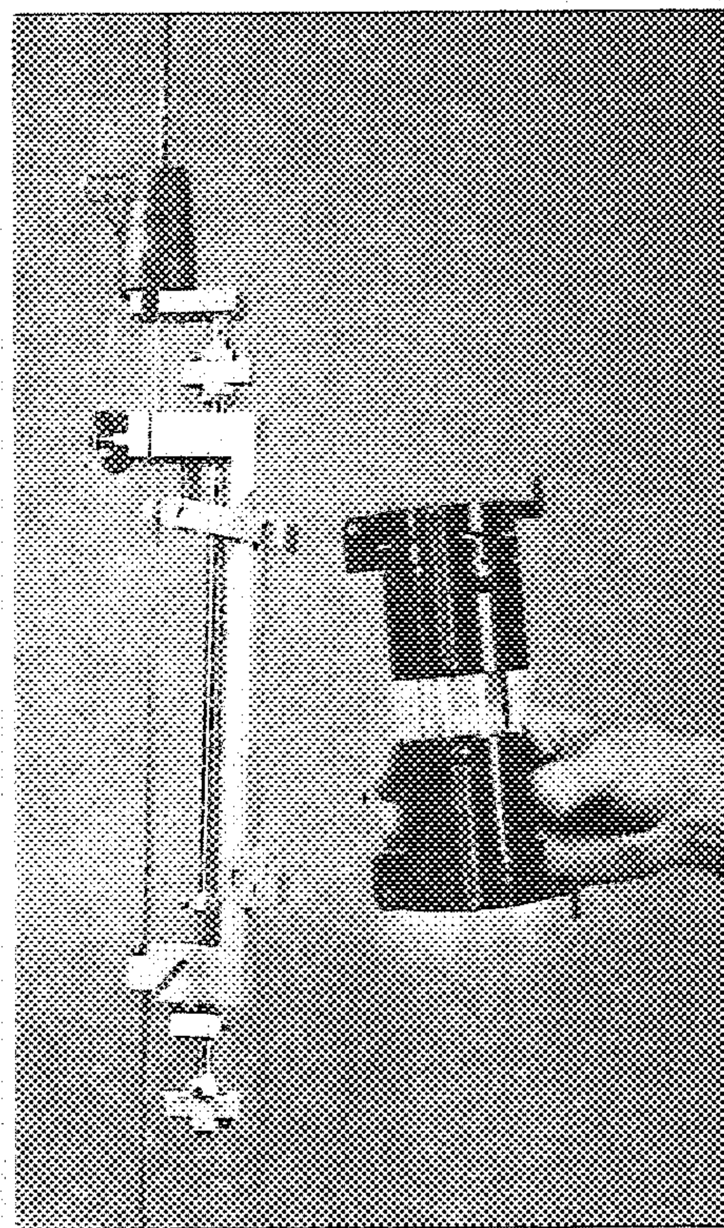



Fig. 1. — Résultats moyens obtenus au large de Monaco en avril 1959 (traits pleins joignant les croix) et en novembre 1959 (traits en pointillé joignant les cercles pleins), ainsi que résultats moyens obtenus entre Monaco et la Corse en août 1959 (traits discontinus joignant les cercles). En abscisses la profondeur en mètres, en ordonnées d'une part le logarithme décimal du coefficient de diffusion β à angle droit du faisceau incident, et d'autre part le taux de polarisation $p$ % de la lumière diffusée. $\log \beta = 0$ correspond sensiblement à de l'eau optiquement pure, c'est-à-dire ne présentant que de la diffusion moléculaire.

et peu dignes de confiance ([2]), par suite des nombreux phénomènes parasites intervenant dans une telle technique : altération et contamination des échantillons par transvasement et par élévation de température, formation de buée, précipitation des particules en suspension pendant les



Phot. 1.



Phot. 2.

Photographie 1. — Bouteille à prélèvement pour l'étude de la lumière diffusée par des échantillons d'eau de mer. Une monture métallique entoure le tube en verre, de 15 cm de long sur 4 cm de diamètre.

Photographie 2. — Bouteille à prélèvement remplie d'eau à la profondeur voulue et enlevée de son support. On a dégagé, en vue de la mesure, la partie médiane du tube en verre.

mesures, etc. Afin de réduire ces effets parasites dans la mesure du possible, nous avons conçu un nouvel appareillage, déjà brièvement décrit par ailleurs ([3]), se composant essentiellement de bouteilles à prélèvement spéciales, en verre, qui, après prélèvement et sans être ouvertes, sont introduites elles-mêmes dans l'appareil de mesure, à l'intérieur duquel elles se trouvent baignées par de l'eau à température ambiante pour éviter toute formation de buée, et sont mises en rotation autour de leur axe pour empêcher la précipitation des particules en suspension. La photographie 1 représente une telle bouteille ouverte et en place sur son support, prête à être descendue à la profondeur voulue. La photographie 2 représente la bouteille fermée et enlevée de son support, prête à être introduite dans le diffusiomètre.

Cet appareillage a été utilisé successivement en avril 1959 au large de Monaco, en mai 1959 dans la baie de Naples ([4]), en août 1959 entre Monaco et la Corse, en novembre 1959 au large de Monaco et de Villefranche-sur-mer, et divers perfectionnements purent être apportés ([5]). La dispersion des résultats obtenus à une profondeur donnée ne dépasse généralement plus $\pm$ 10 %, pour plusieurs séries de mesures effectuées dans une région déterminée à quelques heures d'intervalle.

La figure 1 fournit les résultats moyens obtenus au large de Monaco (par 1 000 à 1 500 m de fond) en avril et en novembre 1959, ainsi que les résultats moyens obtenus entre Monaco et la Corse en août 1959.

On voit que les eaux de surface (jusqu'à une centaine de mètres de profondeur) sont nettement plus riches en particules en suspension; en avril et surtout en août, le taux de polarisation de la lumière diffusée augmente vers 30 à 50 m de profondeur, ce qui probablement correspond à la présence d'un phytoplancton de forme sphéroïde. Par ailleurs on remarquera une légère augmentation du coefficient de diffusion (accompagnée d'une diminution du taux de polarisation de la lumière diffusée) vers 250 m de profondeur en août, vers 300 m de profondeur en novembre, vers 400 m de profondeur en avril; c'est à ces profondeurs qu'on rencontre l'eau méditerranéenne dite « intermédiaire », présentant un léger maximum de salinité et de température.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

([1]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2636.

([2]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3492.

([3]) *International Oceanographic Congress*, Preprints, Washington D. C., 1959, p. 553-555.

([4]) *Pubbl. Staz. Zool. Napoli*, 31, n° 1, 1959, p. 33-43.

([5]) L'appareillage et les résultats obtenus seront prochainement décrits en détail dans les *Cahiers Océanographiques*.

MÉTÉOROLOGIE. — *Les fronts froids générateurs de microséismes.* Note (*) de M. **Jean Lacaze**, présentée par M. Charles Maurain.

1. J'ai déjà fait connaître (1) les détails de cartographie météorologique qui permettent de distinguer les fronts froids générateurs de microséismes définis.

Une étude élémentaire (2) fait penser que de tels fronts doivent être très fortement surplombants.

Les cartes d'altitude de la Météorologie Nationale permettent de le montrer si l'on ne prend en considération que les températures réelles lors des passages des fronts en question sur les frégates. On constate que la masse froide qui constitue le surplomb est, en haute mer, repérable jusqu'à, au moins, l'altitude de 500 mbars. On voit ensuite, à partir des tracés des synopticiens, que l'avancée du surplomb est de l'ordre de 200 km, tandis que le surplomb éventuel pour un front froid non « caractérisé au sol » est synoptiquement non décelable.

2. *a.* Il est bien connu qu'à l'approche des côtes, il y a « renforcement » des fronts. L'étude des microséismes montre que ce renforcement peut se traduire par une « caractérisation au sol » mais ce n'est pas une loi générale.

*b.* Par contre, il y a souvent caractérisation lorsque le front froid arrive sur mer après franchissement d'une île suffisamment étendue (Irlande), ou d'un relief suffisamment important (Écosse).

L'effet *a* et l'effet *b* peuvent se combiner jusqu'à donner un surplomb aussi net qu'en 1 : le réseau important de radiosondages de l'Écosse et du Sud de la Norvège permet de le montrer, mais c'est un cas très favorable.

Si l'effet *b* agit seul, on sait déjà (3) que l'altitude atteinte par le surplomb est très inférieure à la précédente.

3. En haute mer, l'apparition d'un front froid « caractérisé au sol » est concomittante du creusement de l'ondulation ou du centre dépressionnaire auquel il est lié (plus précisément la « caractérisation » du front et le creusement du minimum de pression ont lieu avec un décalage inférieur à 6 h), lorsque ce creusement est suivi, dans les 12 h, de la formation d'une cheminée de basse pression, d'échelle synoptique, partant du sol, dépassant l'altitude de 500 mbars, pratiquement verticale, et ne se comblant pas par la base. Je n'ai pas étudié cet effet sur les terres ou près des côtes.

4. Les résultats précédents portent sur la période du 1er avril 1957 au 31 mars 1958 et concernent l'Atlantique Nord. On a relevé 136 fronts froids « caractérisés au sol »; 84 illustrent 3; 32, 2 *a*; 37, 2 *b*. Dans 32 cas, on peut faire appel à l'écoulement d'air froid à partir d'un continent (phénomène très net au Sud de Terre-Neuve). 3 est pur pour 31 fronts.

5. De nombreux chercheurs essaient actuellement de réunir des données

améliorant la connaissance physique des fronts froids. En particulier, Reed et ses collaborateurs (4) ont établi l'existence de frontogénèse par très forte subsidence d'air froid sec pouvant être d'origine stratosphérique. De tels fronts peuvent traverser toute la troposphère et se distinguent nettement des fronts de basses couches. Cependant, leur parenté hydrodynamique apparaît lorsqu'il y a, pour les seconds, subsidence d'air froid après franchissement d'un relief important; le surplomb peut être alors du même ordre qu'en 1 (5).

Au point de vue physique, les fronts froids « caractérisés au sol » se présentent donc comme des courants de densité rebondissant sur le sol (ou la surface de la mer). Il est remarquable qu'on retrouve ainsi à l'échelle synoptique une idée de Combier (6) relative aux murs de sable, liés dans les déserts aux courants descendants issus des cumulonimbus.

L'étude des observations relatives au mur de sable montre déjà que le frontogénèse n'est pas due au « tourbillon », mais constitue l'une des causes de son apparition; de même, les schémas hydrodynamiques de Kaschmieder (7) ou Berson (3) ne peuvent concerner que des phénomènes postérieurs à la frontogénèse proprement dite.

6. Je n'ai pas trouvé jusqu'ici dans la littérature de références applicables à 3.

La Météorologie Nationale, et spécialement son Directeur Général, M. A. Viaut, m'ont permis d'approfondir cette question.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) *Cahiers Océanographiques*, 11, 1959, p. 3.

(2) *La Météorologie*, 4e série, no 54, 1959.

(3) F. A. BERTON, *Quart. J.*, 84, 1958, p. 359.

(4) R. J. REED et E. F. DANIELSEN, *Archiv für Meteorologie*, Geophysik und Bioklimatologie, série A, 11, 1959, p. 1.

(5) T. FUJITA, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 39, 1958, p. 11.

(6) *Mémorial Météorologie Nationale*, no 35.

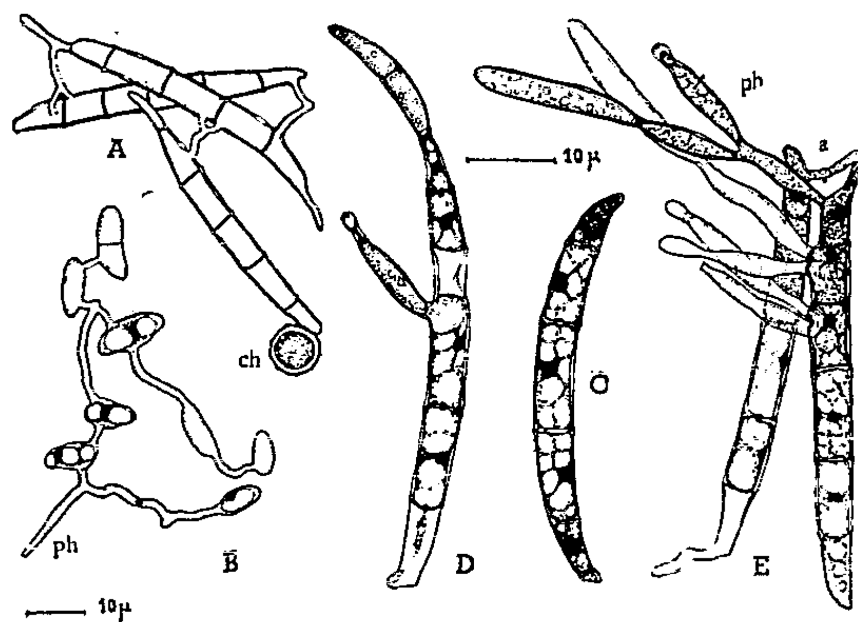
(7) *Meteorologische Zeitschrift*, 59, 1942, p. 9.

MYCOLOGIE. — *Anastomoses végétatives et sporogénèse accélérée chez une souche de* Fusarium javanicum *Koorders*. Note de Mme **Jacqueline Nicot**, présentée par M. Roger Heim.

Des anastomoses végétatives sont fréquemment observées sur le trajet des filaments mycéliens des champignons, où elles revêtent des significations diverses. De semblables relations ont été parfois signalées entre les éléments reproducteurs de Micromycètes imparfaits, ou chez les formes-levures d'Ustilaginales; elles résultent alors le plus souvent, non de l'affrontement de spores préformées, mais de bourgeonnements successifs d'une spore élémentaire, comme l'a récemment établi Cl. Rigollot dans le cas des pycnioconidies du *Peyronellæa glomerata* ([1]). A plusieurs reprises, nous avons isolé du sol des souches de *Fusarium* appartenant à diverses espèces des groupes *Elegans* et *Martiella* (*F. oxysporum* et *F. javanicum* dans des sols de vanilleraies à Madagascar, *F. solani* en sol de forêt en Thaïlande), et caractérisées par l'abondance et la multiplicité des liaisons entre conidies mûres, qu'on trouve associées en chaînes complexes de deux à six éléments ou plus. Nous avons pu suivre l'apparition et le développement de ces anastomoses dans les cultures d'un *Fusarium javanicum* Kds. qui recouvrait d'une moisissure blanchâtre des fragments d'écorce malade d'*Hevea* récoltés par Roger Heim dans les plantations de Tiup (Cambodge), appartenant à la Société des Terres Rouges.

En culture sur gélose à l'extrait de malt, le développement du champignon est rapide et sa sporulation précoce. Il apparaît successivement deux types de phialospores : d'abord, sur tout le mycélium aérien, des *microconidies* uni- ou plus rarement bicellulaires; puis, dès le 6e jour, des *macroconidies* groupées en coussinets crémeux ou *pionnotes*. Elles sont fusoïdes, divisées par quatre ou cinq cloisons transversales en cellules uninucléées; les deux cellules distales : le pied, nettement différencié, et le bec atténué, plus ou moins recourbé en crochet, contiennent un cytoplasme dense, finement granuleux, et un noyau volumineux; les segments intermédiaires, plus clairs, sont vacuolisés et leur noyau, fortement coloré par le bleu C 4 B lactique, est de taille légèrement plus petite (*fig.* C). Dans les cultures âgées de 6 à 8 semaines, la sporulation est encore très active, mais les macroconidies antérieurement formées se sont accumulées et peu à peu vidées de leur contenu cytoplasmique. Ces spores sénescentes sont réunies par de nombreuses anastomoses simples ou ramifiées et portent des *chlamydospores* à contenu dense, fortement chromophile, qui prennent naissance, soit par enkystement d'une des cellules de la spore, soit, le plus souvent, par un bourgeonnement apical ou latéral (*fig.* A). C'est dans ces cultures parvenues à maturité, où coexistent les trois types d'éléments reproducteurs caractéristiques de l'espèce : microconidies, macroconidies

et chlamydospores, que nous avons pu observer les macroconidies aux différents stades de leur évolution, et suivre la genèse des anastomoses sporales. Elles résultent de l'affrontement et de la coalescence des extrémités de courts filaments germinatifs issus de deux conidies proches; chacune des cellules de la spore peut émettre un tel filament; toutefois la germination est plus fréquente au niveau des cellules distales, à cytoplasme plus dense. Lorsque des tubes germinatifs sont émis par deux segments contigus d'une même spore, ils convergent souvent pour s'unir à un même filament provenant d'une spore voisine, et former ainsi un « pont » ramifié (*fig.* A). Le développement de ces rameaux télémorphiques s'accompagne d'une vacuolisation progressive des cellules des spores qui dégénèrent, tandis que le cytoplasme se condense dans les seuls éléments, en place ou néoformés, différenciés en chlamydospores.




*Fusarium javanicum.* A, anastomoses multiples entre spores âgées; B, chaîne de microconidies; C, structure d'une macroconidie adulte; D, bourgeonnement d'une phialide et d'une spore secondaire sur une macroconidie; E, un système complexe de phialides et d'anastomoses (*a*, anastomose; *ch*, chlamydospore; *ph*, phialide).

Concurremment à l'apparition des anastomoses nous avons pu observer, dans des cultures encore vigoureuses, un phénomène non moins intéressant. Certaines spores émettent un ou plusieurs bourgeons qui se différencient immédiatement en phialides typiques, simples ou ramifiées, parfaitement fonctionnelles; parfois la cellule apicale se comporte elle-même comme un élément sporogène (*fig.* D et E). On assiste ainsi à un raccourcissement remarquable du cycle reproducteur du champignon, les spores donnant directement naissance à d'autres spores, sans interposition d'un thalle végétatif. Cette sporogénèse s'accompagne, ici encore, de la vacuolisation et de la dégénérescence des cellules non intéressées par le phénomène et dont les réserves migrent, vraisemblablement, vers les segments actifs de la conidie. Notons enfin qu'anastomoses et cellules sporogènes peuvent se former, exceptionnellement, à un stade plus précoce, à partir des microconidies; les phialides, minces et droites, offrent alors les caractéristiques de l'appareil microconidien typique (*fig.* B).

Nous n'avons pas tenté de préciser le déterminisme, intrinsèque ou extrinsèque, de ces phénomènes. Nous avons pu constater cependant qu'ils sont fonction du milieu de culture : sur des substrats pauvres, tels que le moût de maïs ou même l'eau faiblement gélosée, les cultures sont moins vigoureuses, la sporulation moins active, mais le raccourcissement du cycle de sporogénèse et les associations sporales se manifestent plus précocement. La signification biologique des faits ici mentionnés nous apparaît ainsi évidente. A une phase d'utilisation active du milieu nutritif, caractérisée par la formation abondante et accélérée d'éléments reproducteurs, succède l'épuisement; les ponts cytoplasmiques établis entre les spores surabondantes et vouées à la dégénérescence facilitent alors la circulation de la substance vivante et sa mise en réserve dans les chlamydospores durables. Il est remarquable que toutes les souches où il nous a été donné d'observer ces phénomènes provenaient de sols tropicaux, où les conditions climatiques favorisent le développement explosif de la microflore du sol, à la suite d'un apport fortuit de déchets organiques, et l'épuisement rapide de ce substrat.

Nous soulignerons enfin l'intérêt taxinomique que présente l'observation de la sporogénèse accélérée chez ce *Fusarium*. La transformation de la cellule apicale en élément sporogène (*fig.* D) donne l'apparence d'une courte chaîne de spores chez une espèce qui, normalement, n'en forme pas. Nous retrouvons des figures analogues chez quelques Dématiées propres aux sols désertiques; de courtes chaînes sont également signalées chez plusieurs espèces d'*Helminthosporium* graminicoles. Il n'y a pas lieu pour autant de créer pour ces espèces des dénominations génériques nouvelles. C'est pourquoi nous ne souscrivons pas sans réserve à l'attribution au genre *Alternaria* des *Stemphylium* du type *consortiale* qui, à côté de spores normales de forme plus ou moins ovoïde, produisent de courtes chaînes de conidies claviformes. La présence ou l'absence de spores caténées, qui marque sans doute une étape dans l'évolution des formes, peut être un caractère commode de détermination; elle ne nous paraît pas un critère *suffisant* pour l'établissement de coupures génériques.

(1) *Dipl. Et. Sup. Sc.*, Paris, 1959.

(*Laboratoire de Cryptogamie du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris.*)

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *La cellule tétraédrique de l'apex de la tige de* Polypodium vaccinifolium Willd. *n'est qu'une cellule épidermique.* Note (*) de MM. **Maurice Hocquette** et **Lilian Laloux**, présentée par M. Roger Heim.

Chez les Filicinées *Leptosporangiatæ* il n'y aurait normalement à l'apex de la tige qu'une cellule initiale. Elle est tétraédrique, superficielle et se cloisonne parallèlement à ses trois faces internes. Pour la plupart des auteurs elle a un rôle primordial puisque, d'elle, dérivent tous les tissus de l'organe; par son activité elle est l'unique et essentiel élément méristématique et il existe une relation absolue entre sa segmentation, l'histogenèse et l'organogenèse. Cependant, certains, Wardlaw ([1]) en particulier, considèrent que la cellule apicale n'est que le composant principal d'un tissu, bien caractérisé et fondamental en raison de la destinée de ses cellules, le méristème terminal; c'est alors à partir de ce dernier que se produit la différenciation.

L'étude cytologique de l'apex de la tige de *Polypodium vaccinifolium* Willd. montre que la cellule tétraédrique (65 × 60 μ environ) à cytoplasme relativement abondant, possède un noyau volumineux (32 × 15 μ environ). Un reticulum net s'observe à sa périphérie; le centre est occupé par cinq ou six gros nucléoles groupés en une masse muriforme; le suc nucléaire est très chromophile. Le noyau des cellules épidermiques qui coiffent le sommet offre la même structure, mais il y a correspondance entre son volume (10-40 × 3-10 μ diam.) et celui de la cellule (13-70 × 5-20 μ).

Sous l'épiderme sommital (cellule apicale incl.) le noyau des cellules présente des caractères différents. Son volume est important (17 × 8 μ environ) par rapport à celui de la cellule (23 × 10 μ environ) dont il occupe une grande partie; le suc nucléaire est faiblement chromophile; le reticulum comporte de nombreuses anastomoses, les granulations nodales sont bien marquées et certaines mailles sont régulièrement disposées en file. Les nucléoles, petits, sont généralement au nombre de deux ou trois, rarement quatre. A partir de l'apex, au fur et à mesure que les cellules s'en trouvent plus éloignées, le rapport du volume du noyau à celui de la cellule diminue rapidement et en même temps les masses nucléolaires augmentent de taille et de nombre (4 à 400 μ du sommet; 4-5 à 500 μ; 6-8 à 700 μ; jusqu'à 13 à 1500 μ); des bourgeonnements de nucléole peuvent être observés. Ainsi le noyau interphasique des cellules d'un méristème court (150 μ environ comptés suivant l'axe) où les divisions se montrent nombreuses à toutes les heures de la journée, se transforme progressivement mais vite en noyau quiescent.

Le noyau de la cellule tétraédrique de l'apex de la tige offre les caractères d'un noyau quiescent. Les divisions y sont excessivement rares aussi

bien la nuit que le jour (des fixations ont été faites à plusieurs reprises toutes les heures pendant 24 h) guère plus fréquentes, semble-t-il, que dans l'épiderme où les noyaux se présentent de la même façon. La cellule apicale ne se distingue de celles de l'épiderme que par sa forme et sa taille. On ne peut donc la considérer comme une cellule, et unique cellule, d'induction, lui attribuer tout le potentiel de la genèse des tissus et des organes. Elle apparaît comme une cellule épidermique de forme spéciale; la clef de voûte de l'apex. C'est au méristème sous-jacent, peu volumineux, que revient la majeure partie de l'activité apicale.

A l'extrémité des racines adventives la cellule tétraédrique se cloisonne suivant ses quatre faces; les cellules qui proviennent de divisions parallèles à la base donnent la coiffe. Cette initiale se distingue des cellules avoisinantes (22 × 11,5 μ environ) par un volume beaucoup plus important : 47 × 32 μ environ; son noyau aussi : 37 × 21,5 μ environ (dans les cellules méristématiques, 17 × 8 μ environ). Ce noyau est un noyau interphasique montrant, compte tenu du volume, les caractères précédemment donnés pour les noyaux méristématiques de la tige. Les divisions sont rares. Pour une trentaine de pièces on n'a compté que deux mitoses (une fin de télophase à 21 h, un tassement polaire à 0 h). Elles sont tout de suite beaucoup plus nombreuses dans les cellules accolées à la tétraédrique et qui en sont issues. Ces dernières forment un méristème dont les cellules évoluent très rapidement à la pointe en donnant la coiffe et rapidement au-dessous en se différenciant en divers tissus. Le méristème radiculaire est peu développé mais les figures de divisions sont abondantes.

La cellule tétraédrique apparaît donc comme n'ayant pas la même valeur à l'extrémité de la tige et à l'extrémité de la racine. Celle de cette dernière doit être considérée comme une initiale, une cellule d'importance primordiale appartenant au méristème; son cloisonnement impose la construction et l'organisation du méristème radiculaire. Dans la tige elle aurait perdu ses caractères méristématiques, elle ne semble pas se diviser plus souvent que les cellules épidermiques — on peut juger du rythme lent de sa segmentation en considérant celui de l'apicale radiculaire où, entre les mitoses, le noyau reste interphasique — et toute la puissance organisatrice semble reportée dans le méristème sous-jacent où, jusqu'à présent, il ne nous a pas été possible de reconnaître de zones d'activité mitotique particulière.

La cellule tétraédrique présenterait dans la racine des caractères plus archaïques que dans la tige.

Nos observations offrent des analogies avec celles que Buvat et Odette Liard [2] ont pu faire sur l'apex d'*Equisetum arvense*.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) C. W. Wardlaw, *Biol. Rev.*, 20, 1945, p. 100 et suiv.

(2) R. Buvat et O. Liard, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 88.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'aniline et des mononitranilines sur les échanges gazeux respiratoires de deux algues chlorophycées (genres* Chlorella *et* Scenedesmus). Note (*) de M. **Serge Villeret**, présentée par M. Raoul Combes.

L'aniline et les mononitranilines exagèrent les échanges gazeux respiratoires de *Chlorella vulgaris* mais semblent pratiquement sans action sur *Scenedesmus quadricauda*. Ces composés réagissent, à concentration optimale, dans l'ordre suivant : ortho > para > méta > aniline.

Plusieurs auteurs ont déjà étudié l'action des composés nitroarylés sur le métabolisme de nombreux végétaux (cryptogames vasculaires, organes excisés, etc.). L'influence de la structure moléculaire sur l'excitation ou l'inhibition des processus métaboliques a été précisée pour un certain nombre de dérivés du phénol. Il ne semble pas que l'aniline et les mononitranilines aient été systématiquement utilisées dans ces recherches. Les résultats suivants montrent l'action de ces derniers composés sur les échanges gazeux respiratoires, endogènes et exogènes (en présence de glucose), des deux espèces d'Algues Chlorophycées, *Chlorella vulgaris* Beijer., race 211/11 *h* (Cambridge) et *Scenedesmus quadricauda* Bréb., race 276-4 *c* (Cambridge), obtenues en culture pure.

*Techniques.* — Les Algues récoltées en phase de croissance logarithmique sont laissées à l'obscurité pendant 36 h avant l'expérience. Elles sont alors lavées puis mises en suspension dans une solution-tampon phosphates 0,067 M, à pH donné (gamme de pH entre 4,5 et 8). On les soumet à l'action du composé chimique pendant 1 h avant la première mesure manométrique. L'absorption d'oxygène est mesurée par la méthode directe de Warburg [1].

Chaque fiole reçoit :

— 1 ml d'une suspension d'Algue correspondant à 15 à 20 mg de poids sec du végétal;

— 1 ml d'une solution du composé éprouvé pour une concentration finale comprise entre $2.10^{-2}$ M et $10^{-5}$ M;

— 0,6 ml d'une solution de glucose M/300 dans l'ampoule latérale;

— 0,2 ml d'une solution KOH à 20 % dans l'anneau central.

Les témoins reçoivent 1 ml d'eau distillée à la place de la solution d'aniline ou de nitraniline.

Atmosphère, air; agitation, 105 coups/mn; température, 28°.

*Résultats et discussion.* — La respiration est mesurée pendant 50 mn après l'équilibration, à intervalles de 10 mn; puis, après renversement, une deuxième série de mesures permet d'étudier la respiration en présence du glucose exogène.

En règle générale, une légère baisse de l'intensité respiratoire initiale se manifeste à partir de 30 à 40 mn de respiration endogène chez les témoins et les suspensions en présence des composés éprouvés. Après renversement, l'absorption du glucose se traduit par une consommation accrue de l'oxygène, mais dont l'intensité maximum est atteinte à des temps variables et plus longs, en présence des dérivés étudiés, selon leur nature et leur concentration. Cette augmentation de l'intensité respiratoire est temporaire.

*a. Influence du pH.* — Assez curieusement, la race de Chlorelle utilisée a montré entre les deux limites des pH étudiés, 4,5 et 8, une variation de l'intensité respiratoire présentant deux maximums, l'un à pH $\#$ 5,0, l'autre plus accusé à pH $\#$ 6,5. *Scenedesmus* réagit classiquement aux variations du pH.

*b. Influence du glucose.* — On interprète l'augmentation de l'intensité respiratoire due au glucose par une conversion accrue de l'adénosine triphosphate en adénosine diphosphate, le glucose fonctionnant comme transporteur de phosphoryl ([4]), ([5]).

*c. Influence de l'aniline.* — L'aniline exagère les échanges gazeux respiratoires mais elle n'est active que pour des concentrations assez fortes, Le maximum d'action semble réalisé avec une concentration de l'ordre de $1{,}8.10^{-2}$ M. A ce taux, l'aniline intervient aussi dans le système tampon phosphate et, en particulier, en présence de la solution de monophosphate de potassium qui doit donner un pH de 4,49, ramène le pH à 5,85 par exemple.

*d. Influence des nitranilines.* — Les trois mononitranilines exagèrent les échanges gazeux respiratoires chez *Chlorella*. *Scenedesmus* réagit peu, vraisemblablement par non-pénétration des substances. La concentration optimale pour *Chlorella* est située vers $1{,}2.10^{-3}$ M. La courbe d'action en fonction du pH répète celle de la respiration en présence de glucose, mais l'action des dérivés se range suivant l'ordre : ortho $<$ para $<$ méta.

On admet que la pénétration des molécules est réglée par leur état de non-dissociation ionique et leur liposolubilité. Les $pK_a$ des nitranilines ne semblent pas connus avec certitude. La littérature fournit des chiffres variables. Si la méthode utilisée dans la détermination des $pK_a$ est valable dans ce cas précis, les nombres suivants nous ont été fournis par un laboratoire voisin : $pK_a$ de l'orthonitraniline, 2,48; métanitraniline, 2,84; paranitraniline, 2,18. Pour l'aniline, le $pK_b$ 9,33 (*in litt.*). Ces valeurs montrent qu'aux pH retenus, l'ion anilinium $R - NH_3^+$ se dissocie réversiblement en $R - NH_2$ et $H^+$. Les isomères existent donc, en solution, presque totalement sous forme moléculaire. Les concentrations optimales correspondent alors sensiblement au maximum d'action. Leurs valeurs sont : $1{,}2.10^{-3}$ M pour l'ortho, $4{,}5.10^{-3}$ M pour la méta et $3.10^{-3}$ M pour la para. Avec ces deux derniers dérivés, nous arrivons pratiquement au maximum de solubilité. A ce maximum d'action, l'orthonitroaniline double

ou même triple l'intensité des échanges gazeux de *Chlorella*, dépassant parfois l'action du glucose sur le témoin. Nous avons également observé un effet cumulatif nitraniline + glucose. Mais il faut souligner que d'une expérience à l'autre, par suite du changement physiologique du matériel algal, si le sens des phénomènes reste toujours le même, les valeurs absolues rapportées au poids sec sont assez largement variables (résultats exprimés en $Q_{(O_2)}$/mg/h).

La pénétration des molécules est due aussi à leur liposolubilité. D'après (2), elle est forte pour l'isomère ortho, moindre pour les deux autres (alcool et éther).

L'action des trois isomères, qui montre la pénétration des molécules dans la cellule de *Chlorella*, concorde avec ce qu'on connaît sur la pénétration des substances dissoutes.

La situation est moins nette en ce qui concerne *Scenedesmus*. Il semble y avoir une légère inhibition des échanges gazeux, difficile à interpréter si, comme nous le pensons, il y a une imperméabilité presque totale de la membrane cellulaire. Peut-être cette inhibition s'explique-t-elle par la faible concentration « active » — des concentrations plus élevées dans la cellule déclenchant l'exagération des échanges gazeux — appelés pour la circonstance respiratoires.

La différence d'action des trois isomères, l'ortho agissant le plus fortement, pourrait faire penser à l'intervention de la liaison hydrogène. On a montré que, chez les dérivés ortho des phénols, la chélation, en réduisant la mobilité du proton, diminuait le pouvoir inhibiteur des dérivés orthonitro et orthohalogénophénols sur les phosphorylations et la vitesse de fermentation des levures (3). Or, la chélation n'est pas admise d'une façon indubitable chez les nitranilines (les désaccords dans les valeurs des $pK_a$ en témoignent). Aussi, la relation entre la structure des nitranilines et leur action sur les échanges gazeux respiratoires de *Chlorella* ne peut être, pour l'instant, mieux définie.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) UMBREIT, BURRIS et STAUFER, *Manometric techniques*, Burgess Publishing Co, Minneapolis.
(2) *Handbook of Chemistry and Physics*, Chem. Rubber Publis. Co, Cleveland.
(3) R. H. DE DEKEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 494-502.
(4) P. J. SYRETT, *Arch. Biochem. Biophys.*, 75, 1958, p. 117-124.
(5) L. ELIASSON, *Physiol. Plant.*, 12, 1959, p. 551-558.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence d'une substance du type gibbérelline chez plusieurs espèces du genre* Beta. Note (*) de MM. **Jacques Margara** et **Georges Morel**, présentée par M. Raoul Combes.

Une substance ayant sur l'élongation des limbes de mutants nains de maïs et de tiges de pois de senteur nains un effet analogue à celui des gibbérellines a été mise en évidence d'une part dans des extraits de betterave bisanuelle (*Beta vulgaris* L.) à divers stades du développement, et d'autre part chez *Beta procumbens* C. Sm. et *Beta patellaris* Moq. espèces toujours caulescentes.

Lorsqu'ont débuté les recherches sur les gibbérellines, alors que ces substances n'avaient été trouvées que chez le champignon *Gibberella fujikuroi*, les physiologistes se sont demandé s'il s'agissait d'hormones exerçant une action physiologique et répandues dans le règne végétal. A la suite de travaux récents, l'existence de gibbérellines chez les plantes supérieures est maintenant un fait bien établi. La gibbérelline $A_1$ a été isolée à partir de graines immatures de *Phaseolus multiflorus* par Mac Millan et Suter ([1]) et de *Phaseolus vulgaris* par West et Phinney ([2]).

Des substances isolées par chromatographie au $R_f$ de la gibbérelline $A_1$ et éprouvées à l'aide de tests biologiques ont été trouvées dans des espèces diverses ([3]), ([4]).

On peut donc se demander si l'élongation de certaines plantes bisannuelles qui demeurent en rosette avant de s'allonger et de fleurir n'est pas déclenchée par une gibbérelline, et il nous a paru intéressant de rechercher des gibbérellines ou des substances à effet analogue chez la betterave bisannuelle (*Beta vulgaris* L., variété sucrière Klein Wanzleben E) à plusieurs stades de son développement et chez des espèces de *Beta* toujours caulescentes comme *B. procumbens* et *B. patellaris.* Les organes prélevés étaient des feuilles ou des extrémités de tiges. Dans le cas de *B. vulgaris* les prélèvements ont été effectués aux stades suivants : état de rosette (en jours longs et en jours courts), début d'élongation, floraison.

*Techniques.* — Nous avons employé la méthode d'extraction décrite par M. Radley ([4]). L'extrait a été chromatographié dans le solvant butanol-ammoniaque 3 : 1 ([5]). Les chromatogrammes ont été découpés en 20 bandes. Nous avons utilisé deux tests biologiques : d'une part le test maïs décrit par Neely et Phinney ([6]), d'autre part un test que nous avons mis au point avec le pois de senteur nain, *Lathyrus odoratus* L. variété Cupidon, permettant d'employer directement les chromatogrammes sans les éluer. Ce test utilise la grande sensibilité à l'acide gibbérellique, déjà signalée par Brian et Grove ([7]), du pois de senteur nain. Nous le décrivons ci-dessous de façon succincte :

Cinq jours après le semis, on trie les plantes de même taille et l'on introduit les racines entre deux bandes du chromatogramme (2×4,5 cm)

disposées entre deux lames de verre et maintenues verticales dans des boîtes en matière plastique grâce à des blocs de caoutchouc mousse intercalés entre les ensembles de lames de verre et de papier Whatman. Les boîtes sont placées en chambre humide. Les bandes de papier sont humidifiées chaque jour par 1 ml d'eau distillée. La longueur des tiges est mesurée après 5 jours. Les résultats sont donnés en pour-cent d'un témoin.

*Résultats.* — Une première série d'extractions et de tests utilisant le pois de senteur ont été effectués à partir de 10 prélèvements différents.

TABLEAU I.

*Comparaison de l'activité gibbérellinique de plusieurs extraits de betterave à l'aide du test pois de senteur.*

| Caractéristiques de l'échantillon de betterave. | | | $R_f$ et longueur des tiges de pois de senteur (en % du témoin). | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Espèce. | Stade. | Organe prélevé. | 0,2. | 0,3. | 0,4. | 0,5. | 0,6. | 0,7. | 0,8. | 0,9. | 1. |
| *B. vulgaris* | Rosette (en jours longs) | Feuilles | 98 | 122 | 120 | 107 | 101 | 99 | 103 | 103 | 102 |
| | Rosette (en jours courts) | » | 105 | **120** | **121** | **110** | 101 | 103 | 105 | 101 | 102 |
| | *Id.* | Région apicale | 115 | **138** | **141** | **117** | 105 | 113 | 108 | 104 | 98 |
| | Tige (en élongation) | Feuilles | 107 | 113 | 120 | 117 | 108 | 109 | 106 | 101 | 102 |
| | Floraison | » | 106 | **132** | **130** | **113** | 108 | 108 | 97 | 96 | 99 |
| | » | Extrémités de tiges | 119 | **150** | **143** | **104** | 100 | 107 | 108 | 105 | 104 |
| | Rosette perchée (en jours courts) | Feuilles | 101 | **111** | **130** | **122** | 103 | 102 | 97 | 94 | 93 |
| | *Id.* | » | 103 | 117 | 131 | 124 | 115 | 112 | 102 | 104 | 97 |
| *B. Procumbens* | Floraison | Tiges et feuilles | 112 | **129** | **145** | **132** | **119** | 109 | 102 | 107 | 95 |
| *B. patellaris* | » | *Id.* | 114 | **114** | **141** | **150** | **122** | 108 | 110 | 97 | 98 |

Les chiffres en gras correspondent à la tache d'acide gibbérellique d'une bande témoin observée en lumière ultraviolette après pulvérisation d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique 6 : 4 (5).

TABLEAU II.

*Comparaison à l'aide de plusieurs tests de l'activité gibbérellinique de deux extraits de* B. vulgaris.

| Stade des betteraves. | Nature du test. | $R_f$ et longueur des tiges (pois de senteur) ou des limbes maïs (en % du témoin). | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0,2. | 0,3. | 0,4. | 0,5. | 0,6. | 0,7. | 0,8. | 0,9. | 1. |
| Rosette....... | Pois de senteur nain | 112 | 117 | 126 | 134 | 118 | 103 | 101 | 103 | 98 |
| | Maïs $d_1$ | 110 | 126 | 145 | 130 | 112 | 109 | 96 | 106 | 108 |
| | » $d_5$ | 109 | 131 | 148 | 146 | 129 | 110 | 111 | 101 | 98 |
| Floraison..... | Pois de senteur nain | 107 | 153 | 135 | 129 | 105 | 111 | 115 | 98 | 95 |
| | Maïs $d_1$ | 119 | 141 | 154 | 122 | 108 | 104 | 104 | 98 | 101 |
| | » $d_5$ | 116 | 148 | 150 | 139 | 111 | 117 | 108 | 101 | 102 |

Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau I. Ils montrent que tous nos extraits ont présenté un net maximum d'activité correspondant au $R_f$ de l'acide gibbérellique.

Nous avons comparé ensuite l'activité d'extraits de betteraves en rosette ou en floraison en nous servant simultanément de trois tests utilisant le pois de senteur et les maïs $d_1$ et $d_5$.

Le tableau II montre la variation de la longueur des limbes de maïs ou des tiges de pois de senteur suivant le $R_f$. Un net maximum est visible à nouveau dans tous les cas. Bien que nous ayons renoncé à effectuer des déterminations vraiment quantitatives, notons que les valeurs trouvées pourraient correspondre à des teneurs de l'ordre de 0,01 à 0,5 μg par 1000 g de matière fraîche d'équivalent de l'acide gibbérellique. Mais il est possible que cette estimation soit trop faible.

Ces essais ne font pas apparaître de variations appréciables de l'activité des extraits suivant le stade de développement des plantes. Mais en raison de l'imprécision de la méthode d'extraction et des tests biologiques nous ne pouvons affirmer que la teneur en substance du type gibbérelline ne varie pas au cours du développement.

*En conclusion*, nous avons mis en évidence l'existence d'une substance ayant sur l'élongation de maïs et de pois de senteur nains un effet analogue à celui des gibbérellines (et pouvant être l'une d'elles), d'une part dans des extraits de feuilles ou de tiges de *B. vulgaris* bisannuelle en rosette, en élongation ou en floraison; d'autre part, chez *B. procumbens* et *B. patellaris*.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) J. Mac Millan et P. J. Suter, *Die Naturwissenchaften*, 45, 1958, p. 46.
(2) C. A. West et B. O. Phinney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2424-2427.
(3) M. B. Ritzel, *Plant Physiol.*, 32, suppl., 1957, p. 31-32.
(4) M. Radley, *Ann. Bot.*, 22, 1958, p. 297-307.
(5) A. J. Mac Comb et D. J. Carr, *Nature*, 181, 1958, p. 1548-1549.
(6) P. M. Neely, B. O. Phinney, *Plant Physiol.*, 32, suppl., 1957, p. 31.
(7) P. W. Brian et J. F. Grove, *Endeavour*, 16, 1957, p. 161-171.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La synthèse nicotinique au cours du traitement de vernalisation.* Note (*) de M. **Jean Séchet**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Après avoir observé que l'amide nicotinique est capable d'accroître les effets d'un traitement de vernalisation, des dosages de cette substance sont effectués pendant la germination à 23° C et durant le traitement. Ils montrent une accumulation d'amide nicotinique en quantité supérieure durant le traitement de vernalisation.

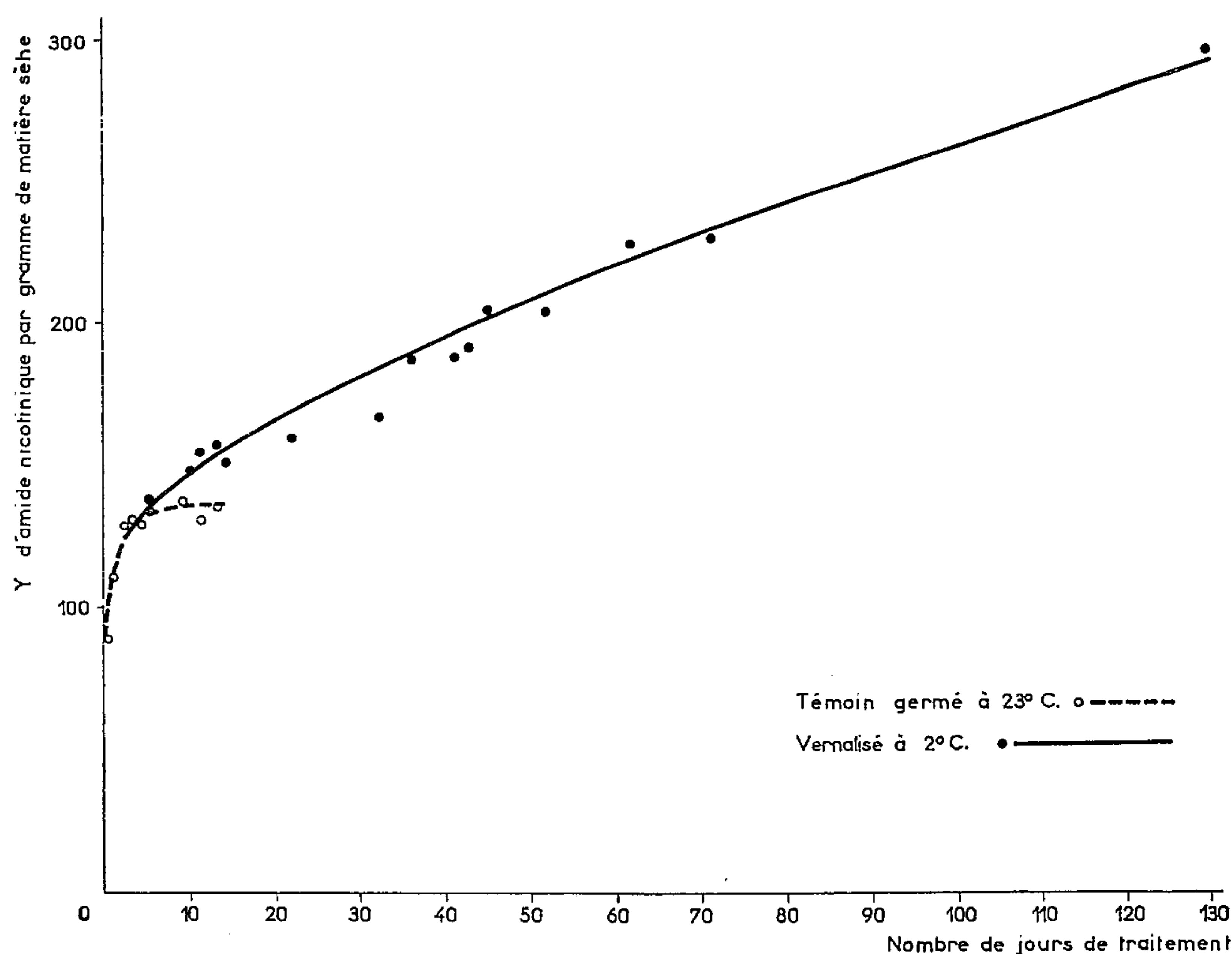
Au cours de recherches antérieures ([1]) nous avons pu observer l'effet favorisant exercé par l'acide et l'amide nicotiniques sur le déroulement des phénomènes de vernalisation. Des solutions de ces substances servaient à humidifier les semences pour leur mise en germination précédant le traitement par le froid. C'est ainsi que du Blé Vilmorin 27 semé le 19 avril après une exposition à 2° C pendant 14 jours montait normalement lorsque les caryopses avaient été imbibés avec une solution d'amide nicotinique à 1 mg/l, tandis que ceux qui avaient été traités de la même façon après germination avec de l'eau pure ne manifestaient aucune tendance à la reproduction. Les mêmes résultats furent confirmés par un semis du 4 mai après un traitement d'une durée de 28 jours. Chez le Lupin blanc, semé le 17 août, après une exposition au froid de 36 jours, les lots préalablement imbibés avec des solutions d'amide ou d'acide nicotinique (à des concentrations allant de 5 à 500 mg/l) présentent une floraison avancée de 5 jours.

On connaît le rôle important joué par l'amide nicotinique; elle entre dans la constitution des coenzymes I et II, transporteurs d'hydrogène; ce sont des dinucléotides à nicotinamide : diphosphonicotinamide (DPN) et triphosphonicotinamide (TPN).

L'action favorisante de ces substances ainsi mise en évidence et le rôle joué par la nicotinamide dans le métabolisme général nous ont amené à effectuer leur dosage au cours d'une germination normale et, comparativement, au cours d'une germination prolongée en chambre froide (traitement de vernalisation).

Les investigations ont porté sur le Blé Vilmorin 27. Les semences, après hydratation avec 40 % de leur poids d'eau, sont mises à germer. Les unes séjournent pendant une durée de 1 à 13 jours à l'étuve à 23° C, elles constituent les lots témoins. Les autres, après un début de germination de 48 h à 18° C, sont placées en chambre froide à 2° C pendant 3 à 130 jours, ce sont les lots dits vernalisés. Après des durées d'exposition variables, elles sont desséchées dans l'étuve sous vide à 40° C puis broyées finement au mélangeur-broyeur. A partir de la poudre une extraction par la potasse caustique méthanolique est effectuée pendant 15 mn à 75° C. Une partie aliquote de la liqueur obtenue est évaporée à 100° C, puis on abandonne l'extrait pâteux à cette température afin de permettre l'hydrolyse et la

transformation de l'amide en acide nicotinique avec lequel la réaction colorée finale est plus accentuée. Le résidu d'évaporation, repris par l'eau, est amené à pH 7,2 avec de l'acide phosphorique puis purifié à l'aide de sulfate d'alumine. Après ajustage à pH 6,8 avec un tampon phosphaté et centrifugation on effectue la réaction de König au bromure de cyanogène selon la technique de Raoul et Crépy ([2]). La lecture de la réaction colorée se fait à l'électrophotomètre à 465 mμ après addition




Évolution de la teneur en amide nicotinique
des semences de Blé Vilmorin 27 germées à 23° C (témoin)
et soumises à une germination prolongée à 2° C (vernalisé).

d'une amine aromatique, ici la scurocaïne (chlorhydrate de para-amino-benzoyl-diéthylaminoéthanol) à pH 2 obtenu par addition d'acide chlorhydrique. L'évaluation de la quantité d'amide s'opère par différence entre l'essai précédent et un essai conduit parallèlement après adjonction d'une quantité connue d'amide nicotinique. La précision de la méthode étant de l'ordre de ± 10-15 % de nombreux dosages ont dû être effectués sur chaque lot; les résultats ayant servi à établir la courbe représentent donc des moyennes, ils portent même parfois sur des lots différents pour une même durée de traitement.

Dans le cas d'une germination normale (à 23° C) la teneur en composés nicotiniques augmente rapidement pendant les 4 à 5 premiers jours, puis la synthèse se ralentit et les accroissements diminuent; à partir d'une

dizaine de jours le taux demeure stationnaire, il est de l'ordre de 138 μg/g de matière sèche. Cette stabilisation est peut-être imputable à l'état d'inanition des plantules, c'est pour cela que les dosages n'ont pas été poursuivis au-delà de 13 jours de germination.

Dès le début du traitement de vernalisation les accroissements sont sensiblement plus élevés et la persistance des synthèses pendant une durée prolongée entraîne une accumulation d'amide nicotinique. C'est ainsi qu'après un traitement anormalement prolongé de 130 jours il existe une quantité de l'ordre de 300 μg/g de matière sèche.

La comparaison des teneurs en nicotinamide de semences dont les plantules sont parvenues au même état de développement apparent montre qu'après 4 jours de germination à 23° C elles contiennent 130 μg/g de matière sèche, d'amide nicotinique, tandis qu'après une quarantaine de jours de vernalisation, au moment d'un semis normal, elles renferment de 180 à 200 μg/g de matière sèche. Cette relative supériorité existe aussi pour de faibles durées de traitement; en effet, il faut souligner que pour des durées égales de vie active, les semences germées soumises au froid contiennent déjà des quantités supérieures d'amide nicotinique.

Comme pour l'acide ascorbique [3] on assiste ici aussi à une accumulation de vitamine au cours du traitement de vernalisation. L'action favorisante de cette substance pourrait s'expliquer par le rôle important que jouent les coenzymes I et II dans le métabolisme des glucides. D'autre part, il a été montré [4] qu'au cours du traitement de vernalisation le contingent glucidique des semences subissait d'importantes transformations, plus particulièrement au niveau de la jeune plantule. Le rôle favorisant, mais cependant non déterminant, de l'amide nicotinique dans les phénomènes de vernalisation se trouve donc confirmé ici par l'existence de plus grandes quantités de ce corps chez les semences vernalisées et par son rôle dans le métabolisme glucidique.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) J. Séchet, *Le Botaniste*, série XXXVII, 1953, p. 1-289.

(2) Y. Raoul et O. Crépy, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 23, 1941, p. 362-375.

(3) J. Séchet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 434-436.

(4) R. David et J. Séchet, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 557-559; J. Séchet, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 334-336.

ENTOMOLOGIE. — *A propos de la trachéation alaire de* Blabera craniifer *Burm.* (*Insecte Dictyoptère*). Note de M. **Jean-Claude Lefeuvre**, transmise par M. Raymond A. Poisson.

*Blabera craniifer* Burm. (= *Blabera fusca* Br.) possède deux groupes de trachées alaires : 1° un groupe antérieur formé par les trachées sous-costale, radiale et médiane; 2° un groupe postérieur formé par les trachées cubitale et anale. Ces deux groupes sont réunis par une fine trachée basale transversale (*fig.* 3, *t*). Cette disposition correspond en tous points au schéma de la trachéation hypothétique d'une aile de nymphe du type primitif donné par Comstock et Needham (1).

Par contre, nous avons remarqué que chez les *Ectobiidæ* et les *Blattidæ* [Beck (2), Smart (3) et nos observations personnelles] la médiane a tendance à migrer le long d'une trachée basale d'égal diamètre et peut même faire partie du groupe cubito-anal.

Ces observations semblent confirmer la division faite par Comstock et Needham (1) des Blattes en deux groupes :

— un groupe où la trachée basale transversale est continue et d'égal diamètre (la médiane ayant tendance à faire partie du groupe cubito-anal);

— un groupe où la trachée basale transversale est discontinue, séparant les trachées alaires en deux groupes distincts (la médiane faisant alors partie du groupe sous-costo-radial).

Chez *B. craniifer*, dès le premier stade de développement larvaire les trachées alaires principales sont présentes dans les fourreaux alaires méso- et métathoraciques.

Il existe une trachée en position costale (*fig.* 3, *C*). Contrairement aux autres trachées alaires que nous venons de signaler, elle ne prend pas naissance sur la trachée basale (issue des deux troncs trachéens principaux de la patte), mais sur le tronc trachéen thoracique antéro-dorsal. Libre aux premiers stades larvaires de développement, elle se connecte à partir des stades 3, 4 ou 5 (selon les individus) avec la première branche de la trachée sous-costale.

Il semble que chez beaucoup d'Insectes il existe une trachée par nervure longitudinale : c'est le cas chez les Blattes et chez *Blabera craniifer* en particulier (*fig.* 1 et 2). C'est pourquoi la nomenclature des trachées peu et doit servir, dans le groupe des Dictyoptères tout au moins, pour celle des nervures.

L'étude de la trachéation chez *B. craniifer* permet entre autres de préciser l'origine et l'évolution de certaines trachées au cours du développement post-embryonnaire et par là même de certaines nervures de l'aile de l'adulte.

Nous avons adopté la nomenclature de Comstock qui appelle première anale *A* 1 la trachée de l'aile métathoracique nommée post-cubitale par de plus récents auteurs [Snodgrass ([4]), Smart ([3])]. En effet, il est certain, comme le fait remarquer Sellier ([5]), que cette branche fait partie du groupe des trachées anales puisqu'elle s'en détache au cours de l'organogenèse. Quoi qu'il en soit, la nervure de l'aile mésothoracique interprétée comme une post-cubitale par Snodgrass ([4]) et comme une anale par Chopard ([6]), est la branche $Cu_2$ de la trachée, et par conséquent de la nervure cubitale.

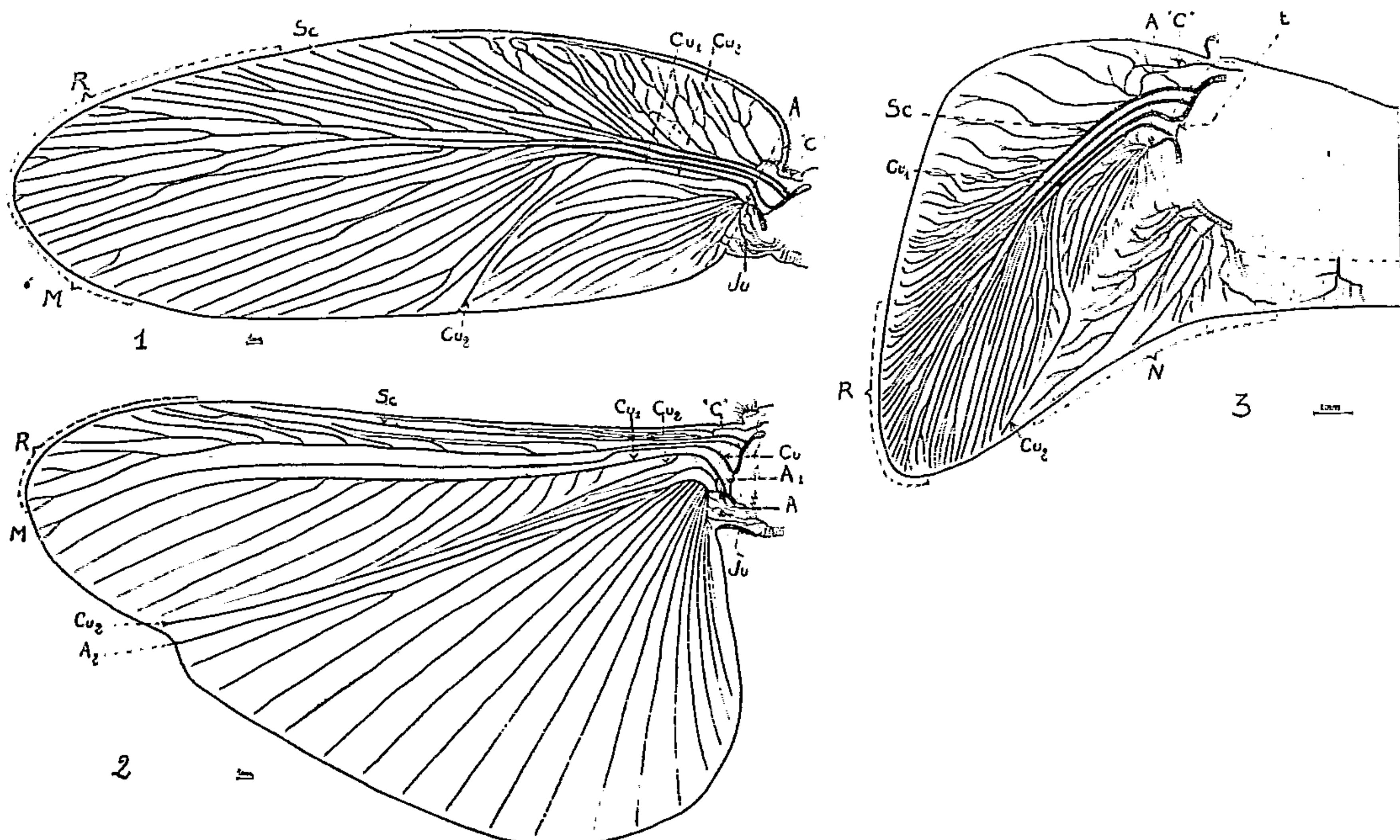



Fig. 1. — Trachéation de l'aile mésothoracique.

Fig. 2. — Trachéation de l'aile métathoracique.

Fig. 3. — Trachéation de l'ébauche alaire mésothoracique d'un dernier stade de développement larvaire.

*A, C, Cu, Cu* 1, *Cu* 2, *M, R, Sc, t*, trachées anale principale, « costale », cubitale prinpale, cubitale 1, cubitale 2, médiane, radiale, sous-costale, basale transversale; *Ju*, champ jugal; *N*, champ notal.

Nous pensons qu'il est plus logique d'appeler nervures anales, les nervures vannales de Snodgrass ([4]) ou axillaires de Chopard ([6]), car cette nomenclature permet de rappeler que toutes ces nervures sont parcourues par des branches de la trachée anale.

Expansions paranotales méso- et métathoraciques, les fourreaux alaires d'une larve de *Blabera craniifer* se divisent en deux parties bien distinctes :

— l'ébauche alaire proprement dite où se ramifient les trachées alaires;

— une région triangulaire postéro-proximale que nous appelons *champ notal* (*fig.* 3, *N*).

Peu importante au premier stade larvaire, cette région s'accroît au cours de l'ontogenèse pour atteindre son maximum de développement au dernier stade larvaire, surtout dans le fourreau mésothoracique.

Cette région nous paraît jouer un rôle important dans la morphogenèse alaire car c'est entre ses trachées et les trachées de l'ébauche alaire que s'effectue la coupure qui sépare l'aile imaginale du reste du notum.

Chez les Blattes, la *neala* de Martynov (7) correspond au secteur anal 2 de Pruvost (8) et le champ jugal de Snodgrass (4) n'est qu'une très faible partie de cette région malgré l'homologie que cet auteur établit entre les deux. (A l'inverse, certains auteurs désignent actuellement le champ anal en entier sous le nom de champ jugal.) Du point de vue des trachées ces divisions du champ anal en différents secteurs ne correspondent à rien de précis chez *Blabera craniifer*.

De toute façon, si l'on admet avec Snodgrass que le secteur membraneux de l'aile antérieure situé entre le champ anal et le notum et qui se replie sous l'aile au repos peut être désigné sous le nom de champ jugal (*fig.* 1, *Ju*), la région homologue dans l'aile postérieure de *Blabera craniifer* est, non pas la partie postérieure du champ vannal de Snodgrass, mais la région sous-tendue par la corde axillaire et dans laquelle pénètrent, comme dans le « champ jugal » de la tegmina, des *trachées anales récurrentes* entrant, le plus souvent, en contact avec des trachées notales (*fig.* 2, *Ju*).

Nous espérons confirmer cette assertion par une étude de l'organogenèse des nerfs alaires. Nos premiers résultats nous ont montré la présence, pendant toute la vie larvaire, d'un nerf costal très important et surtout l'absence d'un nerf médian et cubital dans l'ébauche alaire mésothoracique, du nerf médian dans l'ébauche métathoracique. Si Nuesch (9) a montré, chez le Lépidoptère *Fumea casta* (Ins. holométabole ou *endoptérygote*), que les nerfs jouent un rôle « conducteur » dans la trachéisation de l'aile, il ne semble pas en être ainsi chez les *Blabera* et divers autres Blattoïdes (Ins. hétérométaboles ou *exoptérygotes*).

(1) COMSTOCK et NEEDHAM, *The wings of insects*, Ithaca New-York, 1918.

(2) BECK, *Zool. jahrb. Arbt. f. Anatomie*, 41, 1919, p. 377-410.

(3) SMART, *Proc. Zool. Soc.*, London, 191, 1950, p. 501-509.

(4) SNODGRASS, *Principles of Insect morphology*, New-York et London, 1935; *A text. book. of Arthropod anatomy*, Ithaca New-York, 1952.

(5) SELLIER, *Thèse* (*Ann. Sc. Nat. Zool.*, 16, 1954, p. 595-739).

(6) CHOPARD, *Traité de Zoologie de Grassé*, 9, Dictyoptères, 1949.

(7) MARTYNOV, *Rev. Zool. russe*, 4, 1923, p. 155-185; *Z. Morph. Okol. Tiere*, 4, 1925, p. 465-501.

(8) PRUVOST, *Thèse* (*Sciences*, Imp. Nationale, Paris, 1919).

(9) NUESCH, *Rev. suisse Zool.*, 57, n° 16, 1950, p. 511-517.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Rennes.*)

PHYSIOLOGIE. — *Sur la résistance du péricarde de la Grenouille verte* (Rana esculenta *L.*) *au passage des sels de potassium et les variations de perméabilité de cette membrane par l'action préalable des facteurs de diffusion.* Note (*) de MM. **Antoine Jullien**, **Jean Ripplinger**, **Jean Cardot**, M^lles **Michèle Joly** et **Andrée Petiau**, présentée par M. Léon Binet.

Le péricarde de la Grenouille verte freine d'une manière graduée, liée à l'anion, la pénétration des sels de $K^+$ et leur arrivée au contact du myocarde. Les facteurs de diffusion, tels que l'hyaluronidase, augmentent la perméabilité du péricarde et diminuent, en conséquence, son pouvoir protecteur vis-à-vis du myocarde.

Nous avons vu antérieurement, par des observations faites chez *Helix pomatia* ([1]) que la variabilité des temps nécessaires à des sels d'un même cation, appliqués en solutions isosmotiques sur le péricarde, pour que soient atteints les seuils de toxicité marqués par l'arrêt du cœur, ne renseigne pas, d'une manière absolue, sur la force de pénétration de ces sels. On ne peut conclure à une plus grande vitesse de passage pour des temps plus courts. En effet, pour un sel de toxicité plus grande, mais diffusant lentement, la concentration-seuil qui est faible, sera atteinte plus rapidement que la concentration-seuil pour un sel passant plus vite, mais de moindre toxicité.

La méthode que nous avons employée chez la Grenouille verte, pour établir une hiérarchisation dans les vitesses de passage à travers le péricarde, des sels de potassium, doit comprendre deux séries de mesures. Dans la première, on déterminera les temps-seuils pour l'obtention de l'inhibition, par application directe des solutions sur le cœur lui-même; dans la seconde, on déterminera ces temps par application des solutions des électrolytes sur le feuillet externe du péricarde. Les quotients respectifs de ces deux types de résultats fourniront une échelle valable de la mesure de la perméabilité du péricarde pour les différents sels d'un même cation, ici le potassium. Ainsi, soient $t_1$ et $T_1$ les temps minimaux pour conduire à l'arrêt du cœur, à l'aide d'un même sel agissant respectivement sur le myocarde et sur le péricarde. Si $T_1$ se rapproche de $t_1$ tout en lui restant forcément supérieur, le rapport $T_1/t_1$ tend vers 1 et le péricarde se révèle très perméable au sel utilisé; c'est le contraire, si $T_1$ est très supérieur à $t_1$ et, dans ce cas, le rapport augmente; en somme, si le quotient $T_1/t_1$ grandit, la résistance au passage des sels s'accentue.

Dans nos essais sur la Grenouille, nous avons utilisé les six sels de $K^+$ ci-après : acétate ($KCH_3COO$), bicarbonate ($HKCO_3$), bromure ($KBr$), chlorure ($KCl$), iodure ($KI$) et nitrate ($KNO_3$).

Toutes leurs solutions étaient isosmotiques et équivalaient à une concentration de 3 mol-g en KCl par litre (trois fois Molaire, 3 M). Elles étaient

apposées à l'aide de petits disques de papier buvard, de même diamètre (quelques millimètres) et d'égale épaisseur sur la face ventrale du cœur *in situ*, au niveau de l'oreillette gauche, soit directement sur le péricarde, soit sur le cœur lui-même, après incision du péricarde. Pour chacun des sels étudiés et dans les deux positions respectives des tampons, toute une série de déterminations des temps-seuils pour l'obtention de l'arrêt du cœur furent faites. Nous donnons ci-après, pour chaque sel, la moyenne arithmétique de ces durées.

En application sur le myocarde, les temps moyens ont été les suivants : 12 mn (acétate), 10 mn (bicarbonate), 2 mn (bromure), 9 mn (chlorure), 5 mn (iodure) et 12 mn (nitrate). En application sur le péricarde, on a : 64 mn (acétate), 38 mn (bicarbonate), 56 mn (bromure), 76 mn (chlorure), 15 mn (iodure) et 29 mn (nitrate).

Si l'on calcule, pour les différents sels, les valeurs du rapport des deux durées, on obtient les chiffres respectifs suivants (par ordre de grandeur croissante) : 2,4 (nitrate), 3 (iodure), 3,8 (bicarbonate), 5,3 (acétate), 8,4 (chlorure) et 28 (bromure). Ils se rangent en un gradient décroissant donnant les vitesses relatives de la perméabilité du péricarde pour les six sels utilisés. C'est $KNO_3$ qui franchit le plus facilement la barrière péricardique et KBr le plus difficilement; il faut, à ce dernier, un temps 28 fois supérieur à celui qui est nécessaire pour obtenir l'arrêt lorsque la substance agit directement sur le myocarde.

Ainsi, le péricarde freine d'une manière graduée, liée à l'anion, la pénétration des sels de $K^+$ et leur arrivée au contact du myocarde.

Le pouvoir protecteur du péricarde, autrement dit sa perméabilité, peut varier sous l'action des facteurs de diffusion tels que l'hyaluronidase. Dans une deuxième série d'essais, nous avons fait agir une solution de ce produit, pendant une dizaine de minutes, sur le péricarde avant l'apposition des tampons porteurs des sels de $K^+$. Les durées moyennes que nous avions enregistrées pour obtenir l'inhibition et que nous avons relatées plus haut, savoir : 64 mn (acétate), 38 mn (bicarbonate), 56 mn (bromure), 76 mn (chlorure), 15 mn (iodure) et 29 mn (nitrate) devinrent respectivement : 24 mn (acétate), 11 mn (bicarbonate), 26 mn (bromure), 24 mn (chlorure), 10 mn (iodure) et 4 mn (nitrate). Par l'emploi préalable de l'hyaluronidase, il y a donc toujours un abaissement des durées nécessaires pour que se produise l'arrêt du cœur et cette diminution est parfois considérable. En d'autres termes, l'hyaluronidase augmente, dans des proportions plus ou moins fortes, la perméabilité du péricarde.

Ces modifications se développent non seulement au niveau du péricarde, mais également à celui du myocarde. Si, comme nous l'avons fait dans une troisième série d'essais, après incision du péricarde, on applique des tampons de solution d'hyaluronidase sur le cœur lui-même, des concentrations salines moins élevées telles que 2 M — au lieu de 3 M —, deviennent susceptibles de provoquer l'arrêt du cœur. Il se manifeste, soit une augmen-

tation de la sensibilité de l'organe aux différents sels, soit une facilité pour l'obtention de la concentration liminaire d'inhibition.

*En résumé*, chez la Grenouille verte, le péricarde exerce un rôle protecteur du myocarde contre les sels de K agissant à des taux élevés. Sa perméabilité, pour ces derniers, dépend de l'anion. Elle est fortement augmentée par l'action des facteurs de diffusion tels que l'hyaluronidase.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) A. JULLIEN, J. CARDOT, J. RIPPLINGER et Mme J. DUVERNOY, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1062.

(*Faculté des Sciences, Besançon, Doubs.*)

PHYSIOLOGIE. — *Électrogramme intracellulaire, électrocardiogramme et mécanogramme du cœur de rat hypophysectomisé* [1]. Note de MM. **Yves-Michel Gargouïl**, **Robert Tricoche** et **Jean Laplaud**, présentée par M. Léon Binet.

Des travaux antérieurs nous ont montré que chez le Rat, le décours de la repolarisation cardiaque varie notablement suivant les conditions du métabolisme cellulaire [2], [3], [4]. Nous avons également pu montrer que chez le même animal, l'ablation d'une glande à sécrétion interne comme la thyroïde modifiait la repolarisation ventriculaire et que l'injection de thyroxine rétablissait le décours normal de celle-ci [5]. Chez le Rat, l'allure de la réponse ventriculaire varie au cours de la croissance [6]. Ces modifications peuvent être éventuellement rapportées à l'évolution de la sécrétion glandulaire pendant cette même période. De Gennes et coll. [7] ont déjà signalé chez l'Homme des perturbations importantes du E. C. G. lors de cachexies hypophysaires; le E. C. G. est, chez ces malades, de faible amplitude et le complexe QRST très modifié.

Nous avons pensé qu'il serait également intéressant d'étudier l'activité électrique et mécanique du cœur de rat hypophysectomisé.

Technique. — 15 rats hypophysectomisés par la voie latéro-pharyngée sont utilisés ainsi que 15 témoins de même âge. L'électrogramme intracellulaire (E. I. C.) est obtenu à l'aide d'une microélectrode « flottante », le E. C. G., grâce à deux électrodes placées en dérivation « langue-anus ». Le mécanogramme est enregistré à l'aide d'une sonde à « transducer » comprenant un tube RCA 5732. L'entraînement électrique du cœur à rythme constant est obtenu à l'aide de stimulations électriques dans la région sinusale.

Résultats. — 1. *Cœur non stimulé, E. I. C. et E. C. G. — a.* Animaux à 28°, planche A : L'activité électrique intracellulaire présente les caractéristiques suivantes chez le Rat témoin (*fig.* 1) : le rythme spontané est de 300 par minute, l'amplitude des réponses est en moyenne de 105 mV, la durée du potentiel d'action est de 100 ms. Chez le Rat hypophysectomisé (*fig.* 2), le rythme spontané est de 255 par minute, l'amplitude des réponses est inférieure en moyenne à 100 mV, le durée du potentiel d'action est de 150 ms.

Le décours de la repolarisation est différent chez ces deux animaux. Chez le témoin, la repolarisation peut être décomposée en deux phases de durée sensiblement égale, la première est légèrement plus rapide que la seconde. Chez l'animal hypophysectomisé la première phase de repolarisation est de courte durée, la seconde, très durable, présente une pente peu accélérée. Ces variations de décours de la repolarisation chez ces deux animaux se retrouvent sur les tracés externes.

*b.* Animaux à 24°, planche B : Chez le témoin (*fig.* 1) : le rythme spontané est de 200 par minute, l'amplitude moyenne des réponses est de 110 mV, la durée de celle-ci est de 130 ms. Chez l'animal hypophysectomisé, le rythme est de 150 par minute, l'amplitude moyenne des réponses est inférieure à 100 mV, la durée de celles-ci est de 190 ms. Le décours de la repolarisation est sigmoïde chez le témoin, les phases de la repolarisation étant de pente nettement différentes. Chez l'animal hypophysectomisé ces différences sont beaucoup moins marquées, la pointe de la réponse se montre très durable. Les E. C. G. sont également différents chez ces deux animaux et les ondes lentes apparaissant après QRS sont le reflet des décours non identiques de la repolarisation ventriculaire des deux animaux.

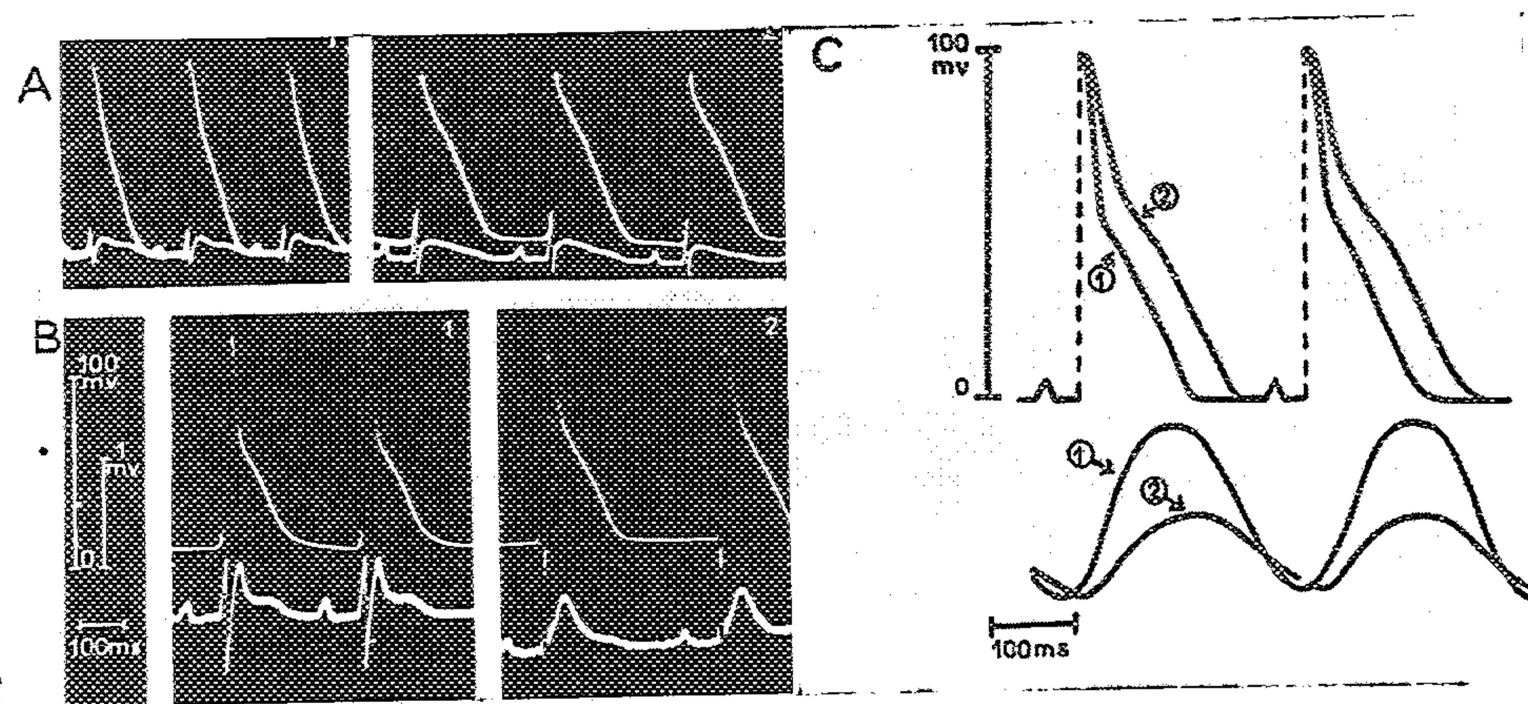



Fig. A et B. — Électrogrammes intracellulaires et électrocardiogrammes du Rat témoin (1), du Rat hypophysectomisé (2). (A) température 28°; (B) température 24°.

Fig. C. — Schéma précisant l'allure des électrogrammes intracellulaires et des mécanogrammes ventriculaires du Rat témoin (1), du Rat hypophysectomisé (2). Température de 24°; stimulation au rythme de 240/par minute.

2. *Cœurs stimulés E. I. C. et mécanogramme* (schéma C). — A 24°, la stimulation au rythme de 240 par minute nous montre que chez le témoin (tracé 1) et chez l'animal hypophysectomisé (tracé 2), les E. I. C. ne sont pas superposables, la pointe de la réponse étant notablement plus accélérée chez le premier animal que chez le second. Le potentiel d'action est plus durable chez l'animal privé de son hypophyse.

Le mécanogramme ventriculaire du Rat témoin possède une amplitude notablement plus importante que celle du Rat hypophysectomisé.

Discussion et conclusion. — Le cœur battant spontanément, le rythme cardiaque est moins élevé chez le Rat hypophysectomisé que chez le témoin. Au niveau de la fibre unique ventriculaire, chez le Rat, l'ablation de l'hypophyse entraîne de notables modifications du décours de la repolarisation. Pour une même fréquence de stimulation, les différences entre les deux types de réponse sont très marquées. L'introduction de la micro-

électrode dans de nombreuses cellules nous permet de préciser que l'amplitude de la réponse ventriculaire est diminuée chez les animaux opérés. Ceci est vraisemblablement dû à des modifications ioniques survenant chez l'animal hypophysectomisé; le mécanogramme ventriculaire est, d'autre part, constamment déprimé chez ce dernier animal.

Les autres modifications de l'électrogramme peuvent être également dues à des changements de concentrations ioniques des espaces intra- ou extracellulaires, mais celles-ci se situant essentiellement au niveau de la repolarisation cardiaque, il est permis de penser que les variations de la sécrétion hormonale jouent un rôle plus direct à cet instant particulier de la réponse ventriculaire, comme c'est le cas chez l'animal privé de sa thyroïde (5).

Nous envisageons d'étudier sur de telles préparations l'action des stimulines hypophysaires et des hormones sécrétées par les autres glandes endocrines. Ceci nous permettra, semble-t-il, de vérifier notre hypothèse selon laquelle la repolarisation ventriculaire est notablement influencée par le taux de certaines hormones circulantes.

(1) M. J. Oger a fourni les animaux opérés.

(2) E. Corabœuf, C. Kayser et Y. M. Gargouïl, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1673.

(3) C. Kayser, E. Corabœuf et Y. M. Gargouïl, *C. R. Soc. Biol.*, 60, 1956, p. 1789.

(4) Y. M. Gargouïl, *Thèse de Science*, Poitiers, octobre 1958.

(5) Y. M. Gargouïl, E. Corabœuf, O. Thibault, O. Hesse, G. Wallon et N. Strudel, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1083.

(6) Y. M. Gargouïl, E. Corabœuf, R. Tricoche et G. Wallon, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 450.

(7) L. de Gennes, D. Mahoudeau, J. Delarne, P. Robert et Auquier, *Bull. et Mém. Soc. méd. d'Hôp. de Paris*, 60, mars 1944, p. 91.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Disposition métamérique du tissu sécréteur de l'hormone mâle chez les différents types d'Oniscoïdes.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Legrand** et **Pierre Juchault**, transmise par M. Albert Vandel.

Le tissu sécréteur de l'hormone ♂ présente chez les différents types d'Oniscoïdes une répartition variable liée à la disposition métamérique des tractus de la gonade indifférenciée. Il apparaît ainsi comme une glande endocrine diastématique née de la différenciation de certaines cellules de ces tractus et offre beaucoup d'analogie avec le tissu interstitiel des Vertébrés.

L'un de nous ([1]) a démontré expérimentalement que, chez les Oniscoïdes supérieurs *Porcellio dilatatus* Brandt et *Armadillidium vulgare* Latreille, le tissu sécréteur de l'hormone mâle est situé dans le filament suspenseur qui prolonge vers l'avant la pointe des trois utricules testiculaires de chaque gonade. Ce résultat a été confirmé depuis par implantation élective du filament suspenseur : chez cinq ♀ de l'espèce *Porcellio dilatatus* l'implantation du seul filament a induit une différenciation mâle, tandis que celle de l'utricule dépourvu de son filament suspenseur n'a été suivie d'aucune différenciation mâle chez cinq autres ♀.

Nous avons examiné, à la fois par dissection, montage *in toto* des gonades et étude histologique sur des coupes sériées, 28 espèces d'Oniscoïdes appartenant aux séries Ligienne et Tylienne définies par Vandel (1943) ([2]) :

I. Série Tylienne Vandel. — Famille des *Tylidæ* : *Tylos Latreillei* Audouin, *Helleria brevicornis* Ebner.

II. Série Ligienne Vandel. — A. *Synocheta* Legrand : Famille des *Trichoniscidæ* : *Oritoniscus flavus* B. L., *Androniscus dentiger* Verh., *Trichoniscus pusillus provisorius* Rac., *Trichoniscus pygmeus* Sars, *Trichoniscus fragilis* Rac., *Haplophthalmus danicus* B. L., *Haplophthalmus Perezi* Legrand, *Trichoniscoïdes Sarsi* Patience.

B. *Crinocheta* Legrand : Famille des *Ligiidæ* : *Ligia oceanica* Fabricius, *Ligidium hypnorum* Cuvier;

Famille des *Oniscidæ* : *Halophiloscia couchii* Kinahan; *Chætophiloscia elongata* Dollfus, *Philoscia muscorum* Scopoli; *Oniscus asellus* L.;

Famille des *Squamiferidæ* : *Platyarthrus Hoffmannseggi* Brandt;

Famille des *Porcellionidæ* : *Metoponorthus* (*Polytretus*) *sexfasciatus lusitanus* Vandel; *Metoponorthus* (*Lusitoniscus*) *cingendus* Kinahan, *Metoponorthus pruinosus* Brandt; *Porcellio scaber* Latreille; *Porcellio dilatatus* Brandt; *Porcellio gallicus* Dollfus; *Porcellio spinicornis* Sars, *Porcellio monticola* Lereboullet, *Porcellio lævis* Latr.;

Famille des *Armadillidiidæ* : *Eluma purpurascens* B. L.; *Armadillidium vulgare* Latreille, *Armallidium nasatum* B. L.

Chez toutes ces espèces nous avons retrouvé le tissu sécréteur de

l'hormone mâle accolé au tractus génital, mais à des emplacements variables :

1° Chez tous les représentants de l'ensemble de *Crinocheta* examinés, la distribution du tissu androgène est la même que chez *Porcellio dilatatus* : il forme des amas inclus dans le filament suspenseur de chaque utricule testiculaire. Ces amas ont une forme variable chez une même espèce. Les cellules endocrines sont le plus souvent réparties en plusieurs masses le long du même filament suspenseur, qui présente ainsi deux ou trois nodosités successives reliées les unes aux autres par une fine membrane conjonctive très élastique, à noyaux pariétaux fusiformes assez rares; cette membrane ne représente en fait que le prolongement de la gaine conjonctive de l'utricule testiculaire. On ne retrouve le tissu androgène à aucun autre niveau du tractus génital.

2° Chez les *Synocheta* la distribution du tissu androgène est variable et trois cas ont été observés :

*a.* Chez *Oritoniscus flavus*, il est uniquement localisé dans les filaments suspenseurs des utricules.

*b.* Chez *Trichoniscus pygmeus*, *Trichoniscus pusillus provisorius* et *Trichoniscus fragilis*, il est accolé au canal déférent, au niveau de la boucle située dans le dernier segment thoracique, réparti en deux amas symétriques sur chaque canal. Ces amas ont une forme pyramidale, la base étant accolée au canal déférent sur une longueur de 25 μ et la hauteur de la pyramide variant de 9 à 15 μ. Le filament suspenseur ne contient que des cellules conjonctives banales, à noyaux étirés et dont le cytoplasme ne se colore pas à la pyronine.

*c.* Chez *Trichoniscoïdes Sarsi*, *Androniscus dentiger*, *Haplophthalmus danicus* et *H. Perezi*, on le rencontre à la fois dans les filaments suspenseurs des utricules et sur le canal déférent, à la hauteur du coude situé dans le dernier segment thoracique.

3° Chez les représentants de la série Tylienne sa distribution est variable :

— Chez *Tylos Latreillei* il se présente sous la forme d'un cordon, atteignant 960 μ de long s'insérant par une base large (205 μ) à la gonade au niveau du cinquième segment thoracique.

— Chez *Helleria brevicornis* on le retrouve, d'une part à la même place que chez *Tylos*, d'autre part sur le canal déférent au niveau du dernier segment thoracique.

La structure histologique de ces amas est, d'une façon générale, semblable à celle que l'un de nous [1] a décrite chez *Porcellio dilatatus* : quelle que soit leur position sur le tractus génital ils comportent une fine membrane conjonctive enveloppant de nombreuses cellules généralement polyédriques, à cytoplasme basophile se colorant par la pyronine et la gallocyanine. Les noyaux sont riches en chromatine et présentent un ou deux nucléoles. Le diamètre nucléaire est variable chez une même espèce et, dans des limites plus larges, d'une espèce à une autre :

— Les *Trichoniscidæ* ont un tissu androgène comportant de petits noyaux : le diamètre moyen est de 4 à 5 μ.

— Parmi les *Crinocheta*, les plus petits noyaux s'observent chez les genres : *Platyarthrus* (2 à 5 μ), *Armadillidium* (3 à 5 μ), *Metoponorthus* (3 à 7 μ) et *Ligidium* (2 à 6 μ); les plus gros noyaux s'observent chez les espèces de genre *Porcellio* et chez *Oniscus asellus* (moyenne 10 à 20 μ, certains noyaux atteignent même 30 μ de diamètre chez cette dernière espèce et chez *Porcellio monticola*).

— Les deux espèces de la série Tylienne examinées (*Tylos Latreillei* et *Helleria brevicornis*) offrent des dimensions nucléaires comparables, avec un diamètre moyen de 6 μ.

La démonstration expérimentale du rôle sécréteur d'hormone mâle, déjà apportée pour les amas situés dans les filaments suspenseurs, a été étendue aux formations situées dans le cinquième et le septième segment thoracique d'*Helleria brevicornis* (3).

Si la répartition du tissu sécréteur de l'hormone mâle est variable chez les différents types d'Oniscoïdes, elle n'est pas quelconque : elle est liée à la disposition métamérique des tractus de la gonade sexuellement indifférenciée (Legrand et Vandel, 1948) (4). Les filaments suspenseurs des utricules ne sont en effet que le prolongement des tractus correspondant aux segments thoraciques II, III et IV. Le canal déférent est lui-même présent dans le segment thoracique VII. Quant au segment V il comporte, dans les deux sexes, un tractus qui évolue en oviducte chez les ♀.

L'observation des stades de différenciation de la gonade chez *Helleria brevicornis* (3) montre que ce sont les cellules mésenchymateuses du tractus V qui évoluent chez les ♂ pour donner le filament androgène du segment correspondant.

Ainsi le tissu sécréteur de l'hormone ♂ se présente chez les Oniscoïdes comme une glande endocrine diastématique, née de la différenciation de certaines cellules mésenchymateuses des tractus de la gonade indifférenciée et ne peut pas être considéré comme indépendant de la gonade. Sa position chez les *Crinocheta* et beaucoup de *Synocheta*, à l'extérieur de la lumière des utricules testiculaires, est en fait homologue de celle du tissu interstitiel des Vertébrés.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) J. J. Legrand, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1238.

(2) *Bull. Biol. France-Belgique*, supplément XXX, 136 pages.

(3) *C. R. Soc. Biol.*, Paris (sous presse).

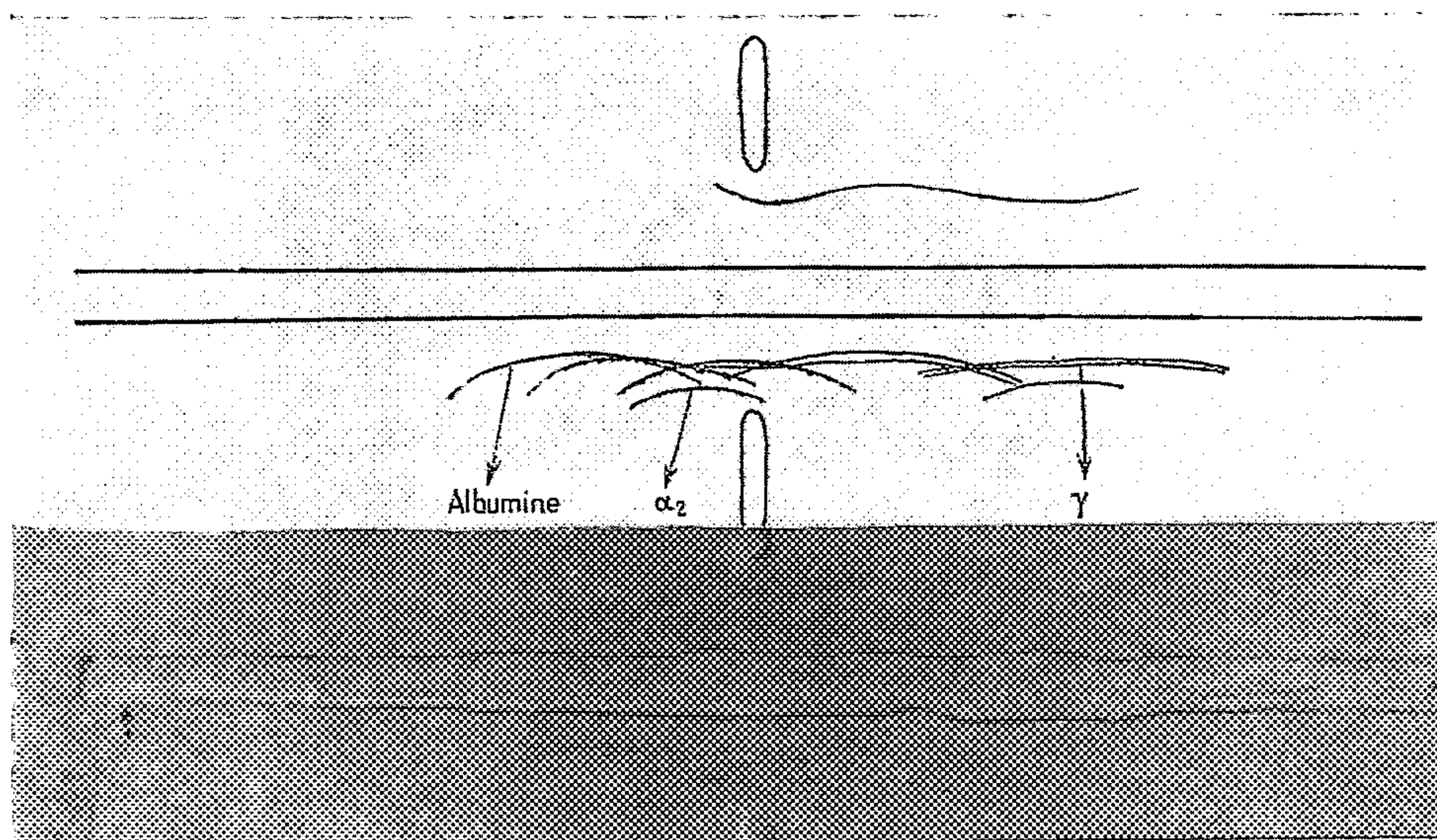
(4) *Bull. Biol. France-Belgique*, 82, 1948, p. 79-94.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nature des globulines isoélectriquement peu solubles du sérum. Démonstration sur l'exemple des immunsérums de cheval de l'homogénéité immuno-chimique de l'euglobuline* I (1). Note de M. GEORGES SANDOR et Mme MARGUERITE SANDOR, présentée par M. Jacques Tréfouël.

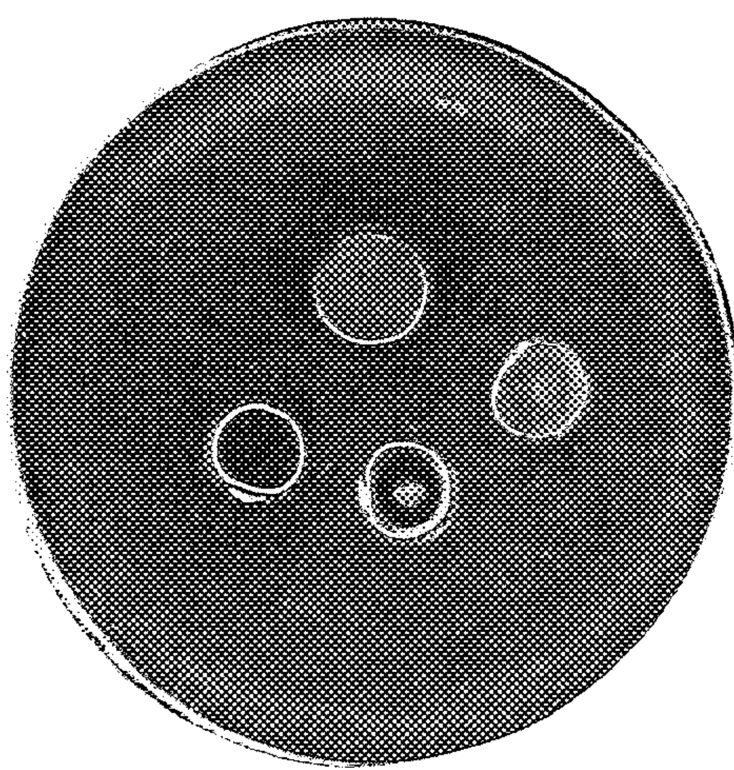
A pH 8, en présence de faibles forces ioniques, un protéide immunologiquement d'emblée homogène précipite à partir de certains immunsérums de cheval. Ce protéide est apparenté aux γ-globulines.

De nombreux auteurs ont confirmé depuis les travaux de L. D. Felton [1] que les agglutinines obtenues après immunisation des chevaux par la voie veineuse avec certaines bactéries, sont, pour la plupart, des euglobulines qui précipitent à des pH plus alcalins que les euglobulines du sérum normal. Cette extension de la précipitation isoélectrique vers l'alcalinité s'observe aussi dans certains sérums humains de source pathologique conditionnant la réaction à l'eau distillée. En rapprochant les faits observés en Pathologie humaine à ceux présentés par les immunsérums de cheval, nous avons appelé, suivant notre nomenclature préliminaire, euglobuline I (1) ces fractions de solubilité inusités [2].

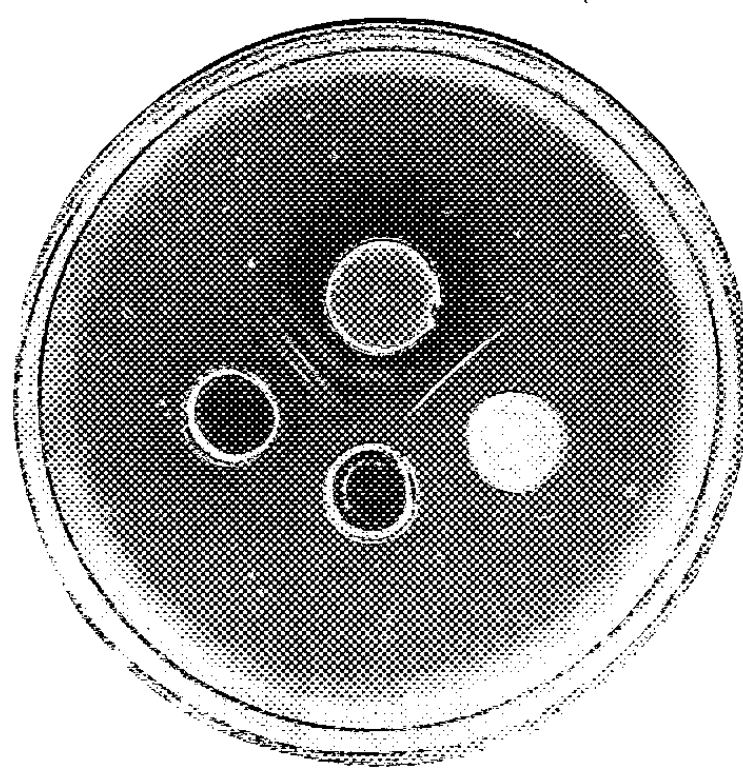
Nos études actuelles s'étendent à quatre chevaux « antiméningococciques »; plusieurs saignées ont été pratiquées chez l'un d'eux. L'euglobuline I (1) est obtenue par dilution du sérum au 1/15e dans du phosphate tampon M/500 de pH 8 et lavage du précipité dans le même tampon à trois reprises. La fraction est hétérogène et à l'électrophorèse et à l'ultracentrifugation. D'autre part, aucune des méthodes de purification mise en œuvre n'a augmenté l'homogénéité. Soulignons que le composant qui sédimente le plus lentement dans l'ultracentrifugeuse, possède la constante de sédimentation classique des γ-globulines (6 à 7 S); il est présent toujours en proportion sensible (10 à 80 %). Par contre, toutes nos préparations sont d'emblée homogènes du point de vue immunologique; toutes possèdent les mêmes caractères immunochimiques qui ne se modifient pas lors des fractionnements secondaires (*cliché* I). Les relations entre l'euglobuline I (1) et les γ-globulines du sérum normal de cheval sont importantes à connaître. Le cliché II montre que les deux donnent en présence du sérum anti-γ-globulines une réaction d'identité. Par contre, en présence du sérum antieuglobuline I (1) il n'existe qu'une réaction d'identité partielle (*cliché* III). Finalement nous rapportons les résultats de l'immuno-électrophorèse effectuée en présence du sérum antisérum normal de cheval sur deux sérums antiméningococciques natifs (*cliché* IV). Le trait de précipitation intense de l'euglobuline I (1) se dessine parallèlement à celui des γ-globulines, mais un peu plus rapproché et de l'anode et du godet de l'antigène.



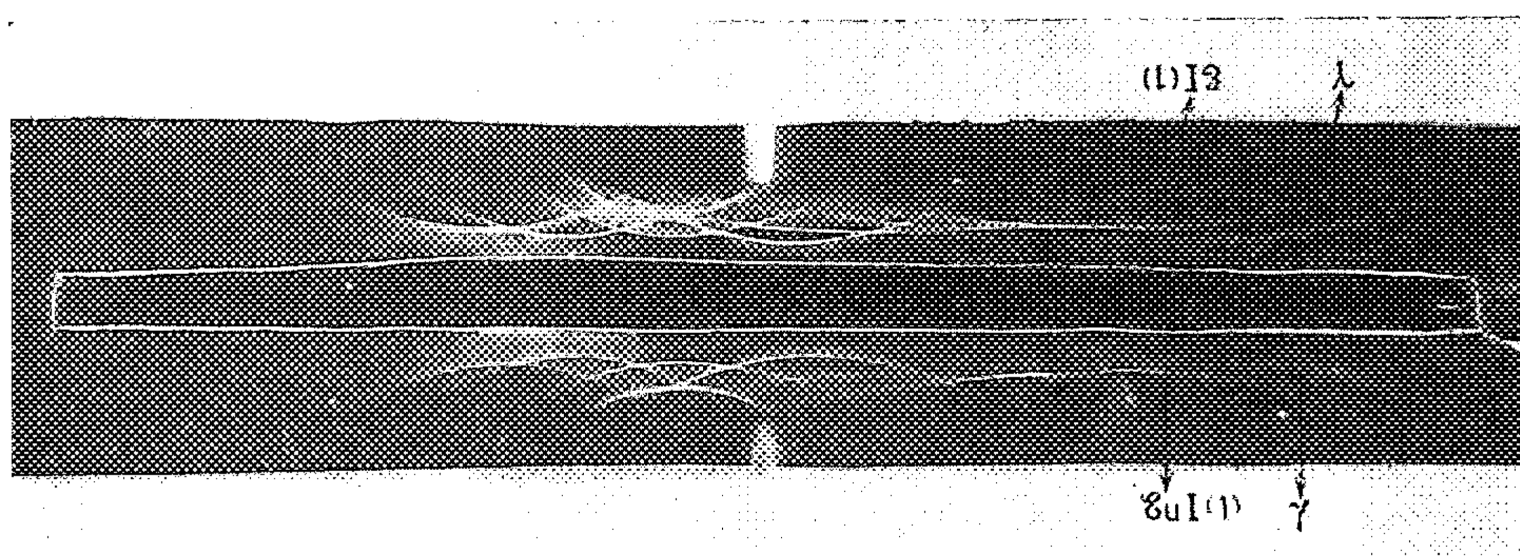

Cliché 1.



Cliché 2.



Cliché 3.




Cliché 4.

LÉGENDES DES FIGURES.

Cliché I. — Immuno-électrophorèse de l'euglobuline I (1)
en présence du sérum de lapin antisérum normal de cheval.
Nous avons joint à la photographie la calque de l'électrophorégramme.

Cliché II. — Analyse immunochimique de l'euglobuline I (1)
par la technique d'Ouchterlony.

*En haut :* sérum de lapin anti-γ-globulines du sérum normal de cheval; *en bas et à gauche :* sérum normal de cheval; *en bas et au milieu :* γ-globulines du sérum normal de cheval; *en bas et à droite :* euglobuline I (1).

Cliché III. — Analyse immunochimique de l'euglobuline I (1)
par la technique d'Ouchterlony.

*En haut:* sérum de lapin antieuglobuline I (1); *en bas et à gauche:* sérum normal de cheval; *en bas et au milieu :* γ-globulines du sérum normal de cheval; *en bas et à droite :* euglobuline I (1).

Nous observons en présence du sérum de cheval trois traits de précipitation. Mais il n'est pas sûr qu'ils soient dus à la présence d'impuretés antigéniques en traces dans la préparation d'euglobuline I (1) qui a servi à immuniser le lapin. La multiplicité des traits pourraient provenir aussi de la production de plusieurs sortes d'anticorps par une préparation homogène du point de vue antigénique. En effet, il est manifeste que l'un des traits de précipitation correspond aux γ-globulines. Or, la figure indique précisément que l'euglobuline I (1) possède des « motifs » antigéniques que ces dernières ne contiennent pas.

Cliché IV. — Immuno-électrophorèse de deux sérums antiméningococciques de cheval à l'égard du sérum de lapin antisérum normal de cheval.

La dénomination provisoire : euglobuline I (1), doit être conservée pour ce protéide. En effet, nous voyons qu'il n'est défini du point de vue physicochimique qu'en tant qu'euglobuline par ses caractères de solubilité à part en présence de forces ioniques réduites. Relevons qu'en particulier, le caractère macroglobulinique n'entre pas dans sa définition puisque tout en étant homogène du point de vue immunochimique, il contient toujours en proportion importante des composants ayant une constante de sédimentation de 6 à 7 S. D'ailleurs, l'hétérogénéité physicochimique s'explique si nous admettons qu'il s'agit d'un protéide qui a cette dernière constante de sédimentation, mais qui, du fait de sa solubilité restreinte, subit des processus d'agrégation.

(1) *J. infect. Dis.*, 37, 1925, p. 199 et 304; 42, 1928, p. 248; 43, 1928, p. 543.

(2) G. SANDOR, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2492; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 33, 1951, p. 1483.

IMMUNOCHIMIE. — *L'allotypie de certains antigènes protéidiques du sérum. Relations immunochimiques et génétiques entre six des principaux allotypes observés dans le sérum de lapin.* Note (*) de M. **Jacques Oudin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les six principaux allotypes paraissent se classer en deux groupes de trois, régis respectivement par trois gènes allèles. Cinq au moins ont en commun une grande partie de leur spécificité, uniforme au sein de l'espèce (spécificité isotypique). Deux se présentent chacun comme une famille d'au moins deux membres toujours observés ensemble.

Des réactions de précipitation spécifique observées en 1953 entre des sérums de lapins et des immunsérums d'autres lapins ont été expliquées par la variabilité, chez des individus différents, d'une partie de la spécificité d'antigènes protéidiques considérés jusque-là comme uniformes au sein de l'espèce ([1]), ([2]). Ces formes, différentes chez des individus différents, par une partie de leur spécificité antigénique, ont reçu le nom d'allotypes.

On a fait réagir un grand nombre de sérums avec un grand nombre d'immunsérums de lapins en se servant de la méthode d'analyse immunochimique en milieu gélifié ([3]) et plus particulièrement de la technique de diffusion simple en tubes. Ces réactions ont été analysées selon les principes suivants : 1° la réaction d'un certain nombre de sérums de lapins, contenant un allotype donné, avec un même immunsérum de lapin contenant des anticorps contre cet allotype, se manifeste dans la diffusion simple par une zone de précipitation dont l'aspect est presque toujours remarquablement uniforme par sa densité de précipité et par les caractères de ses limites inférieure et supérieure, la pénétration $h$ de la zone étant fonction de la concentration de l'allotype qui réagit ([3]), ([4]). 2° Si le nombre des sérums qu'on étudie est suffisamment grand, un allotype peut être caractérisé par la liste des sérums qui le contiennent et qui, de ce fait, réagissent avec un même immunsérum en donnant des zones de même aspect. Ces principes ont été appliqués avec des résultats concordants aux réactions des immunsérums unispécifiques, et à celles des immunsérums plurispécifiques, c'est-à-dire susceptibles de donner plusieurs zones de précipitation (d'aspect plus ou moins différent) avec autant d'allotypes différents. L'analyse de ces réactions a conduit à distinguer sept allotypes désignés par les lettres $a$, $b$, $c$, $d$, $e$, $f$, $g$. Plusieurs d'entre eux ($c$, $g$) se présentent en fait comme des familles d'allotypes susceptibles de se manifester par deux zones ($c$, $c'$, $g$, $g'$) qui, dans les réactions d'un immunsérum donné, ne sont jamais observées l'une sans l'autre.

Outre la spécificité allotypique qui les distingue les uns des autres, les allotypes portent chacun une spécificité qui, uniforme chez tous individus de la même espèce, a été désignée du nom de spécificité isotypique ([5]).

Des cobayes ont été immunisés de la même manière que les lapins : on leur a injecté (avec les mêmes adjuvants) du précipité spécifique formé par la réaction d'un immunsérum de lapin contenant les allotypes *a*, *d*, *f*, avec l'antigène homologue. L'immunsérum, unispécifique, de l'un de ces cobayes a été mélangé, dans le rapport d'équivalence, à des sérums de lapins contenant l'un ou l'autre des allotypes *a*, *b*, *c*, *f*, *g*. Ces mélanges ont été centrifugés. Lorsqu'on faisait réagir (diffusion double en tubes) les liquides surnageants avec des immunsérums de lapins contre les allotypes *a*, *b*, *c*, *f*, *g*, les zones de précipitation de ces cinq allotypes n'apparaissent pas, alors qu'elles apparaissaient dans les tubes témoins. Cet immunsérum de cobaye précipite donc les cinq allotypes *a*, *b*, *c*, *f*, *g*, alors qu'il ne les distingue pas les uns des autres dans des réactions de voisinage faites en milieu gélifié dans des cuves à faces parallèles appropriées ([6]). La spécificité isotypique mise en jeu dans ces réactions est donc commune à ces cinq allotypes.

On observe presque toujours, dans le sérum d'un même individu, de deux à quatre des six allotypes *a*, *b*, *c*, *d*, *f*, *g* (non compris l'allotype *e*, peu étudié jusqu'ici). On a discuté la possibilité que les spécificités de plusieurs de ces allotypes soient, dans un même sérum, dues à des motifs différents présents sur les mêmes molécules. Les observations faites et les expériences entreprises, sans permettre de rejeter cette hypothèse d'une manière absolue ont, chaque fois qu'elles étaient possibles, montré qu'il existait dans un même sérum une quantité importante de molécules portant une spécificité sans l'autre.

Dans un échantillon de population de 155 lapins adultes, les fréquences des six allotypes sont, pour *a*, 0,97; pour *b*, 0,41; pour *c*, 0,21; pour *d*, 0,86; pour *f*, 0,12; pour *g*, 0,10. Ces fréquences ne sont pas indépendantes les unes des autres : on n'observe aucun individu qui contienne à la fois *b*, *c*, *d*, ni aucun qui contienne à la fois *a*, *f*, *g*, les deux seuls individus dont les sérums contiennent à la fois *f* et *g* étant parmi les cinq qui ne contiennent pas *a*. Ces remarques peuvent s'expliquer par l'hypothèse que les six allotypes ou familles d'allotypes soient régis par six gènes répartis en deux groupes de trois allèles : *b*, *c*, *d* et *a*, *f*, *g*.

Conformément à cette hypothèse, il a pu être démontré, à partir de la pénétration *h* des zones de précipitation dans les tubes de gel (diffusion simple) : 1° que la moyenne des concentrations de l'allotype *a* est significativement plus forte dans les sérums qui ne contiennent ni *f* ni *g* (sujets supposés homozygotes) que dans ceux qui contiennent *g* (sujets supposés hétérozygotes); 2° que la concentration de l'allotype *b* est significativement plus forte dans les sérums qui ne contiennent ni *c* ni *d* que dans ceux qui contiennent *d*.

Parmi les allotypes étudiés jusqu'ici, ceux dont la présence a été observée dans des sérums de lapins nouveau-nés étaient ceux du sérum de la mère, la formule allotypique se modifiant au cours des premières semaines pour

devenir conforme au génotype du jeune animal. L'analyse comparée des sérums d'un certain nombre de jeunes lapins (d'âge suffisant) et des sérums de leurs parents a donné des résultats en accord avec la classification des six gènes en deux groupes d'allèles. Ces résultats étaient incompatibles avec l'allélisme des gènes *b* et *g*, *c* et *g*, *d* et *g*, *d* et *f* respectivement, et en accord avec l'allélisme des gènes *b* et *c*, *c* et *d*, d'une part, *f* et *g* d'autre part.

Parmi les six gènes des deux groupes d'allèles *b*, *c*, *d* et *a*, *f*, *g*, deux au moins (*c* et *g*) paraissent régir chacun deux formes allotypiques distinctes, toujours observées ensemble. Ainsi, des molécules de protéine qu'on aurait classiquement considérées comme ayant une spécificité antigénique uniforme se présentent sous huit formes allotypiques différentes. L'observation de deux sérums qui ne contiennent aucun des allotypes connus du premier groupe donne à penser que cette liste est incomplète.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) J. Oudin, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2489 et 2606; *Symposium on Protein Structure*, Paris, 1957, p. 298 (Methuen and Co. Ltd, London).

(2) Les observations qui nous ont conduit à la notion d'allotypie ont été confirmées par S. Dray et G. O. Young (*J. Immunol.*, 81, 1958, p. 142; *Science*, 129, 1959, p. 1023), qui ont pu immuniser des lapins en leur injectant, avec les mêmes adjuvants, du sérum d'autres lapins.

(3) J. Oudin, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 115; *Methods in Medical Research*, 5, 1952, p. 335-378 (Year Book, publishers, Chicago, 1952); *Ann. Inst. Pasteur*, 89, 1955, p. 531.

(4) J. Oudin, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1890; *J. Immunol.*, 81, 1958, p. 376.

(5) C'est cette partie de la spécificité antigénique des protéines du sérum, longtemps la seule connue, qui permet de classer les antigènes du sérum d'une espèce donnée. Nous avons pu en distinguer plus de 25 dans le sérum humain et ses fractions [J. Oudin, *J. Immunol.* (sous presse)].

(6) J. Oudin, *Ann. Inst. Pasteur*, 89, 1955, p. 531. A. Bussard, *VII*e *Congrès International de Microbiologie*, Résumés des Travaux, 9 *e*, p. 152.

(*Institut Pasteur, Service d'Immunochimie analytique, Paris.*)

A 15 h 25 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 5 m.

R. C.

---

## *ERRATUMS.*

—

(*Comptes rendus* du 19 octobre 1959.)

Note présentée le même jour, de M. *Joseph Wiemann*, Mme *Sa-Le-Thi Thuan* et Mlle *Dominique Ramé*, Condensation de l'oxyde de mésityle et du trioxyméthylène par la magnésie :

Page 1530, 4e ligne, *au lieu de* $C_{13}H_{15}O_4N_4$, *lire* $C_{13}H_{16}O_4N_4$,
» » 6e ligne, *au lieu de* $C_{13}H_{13}O_3N_4$, *lire* $C_{13}H_{14}O_4N_4$.

(*Comptes rendus* du 9 décembre 1959.)

Note présentée le même jour, de M. *Ferran Sunyer i Balaguer*, Sur des cas où l'inégalité fondamentale de M. S. Mandelbrojt peut être précisée :

Page 2472, 13e ligne, *au lieu de* $q/\lambda_n$, *lire* $z/\lambda_n$.
» » 19e ligne, *au lieu de* l.g, *lire* log.
» 2473, 25e ligne, *au lieu de* $\lim\limits_{R=\infty}$, *lire* $\lim\limits_{R=0}$.

(*Comptes rendus* du 14 décembre 1959.)

Allocution de M. *Albert Portevin :*

Page 2658, 2e ligne en remontant, *pour le lieu de la mort de* M. Louis Roy, *au lieu de* Toulouse, *lire* Castres (Tarn).

(*Comptes rendus* du 4 janvier 1960.)

Note présentée le 21 décembre 1959, de MM. *John Rodgers* et *Peter Bearth*, Sur la « nappe » du Lebendum :

Page 157, 17e ligne, *au lieu de* anti-triasiques, *lire* anté-triasiques.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

### OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE DÉCEMBRE 1959.

Department of Commerce. Scientific Papers of the Bureau of Standards. N° 3 941, 1920 : *Air forces on circular cylinders, axes normal to the wind, with special reference to dynamical similitary*, by HUGH L. DRYDEN. N° 523, 1926 : *Wind pressures on structures*, by HUGH L. DRYDEN, GEORGE C. HILL. Washington, Government Printing Office; 2 fasc. 25,5 cm.

National Advisory Committee for aeronautics. Report n° 207, 1925 : *Aerodynamic characteristics of airfoils at high speeds*, by L. J. BRIGGS, G. F. HULL, HUGH L. DRYDEN. N° 231, 1926 : *Investigation of turbulence in wind tunnels by a study of the flow about cylinders*, by HUGH L. DRYDEN, R. H. HEALD. N° 255, 1927 : *Presure distribution over airfoils at high speeds*, by L. J. BRIGGS, HUGH L. DRYDEN. N° 319, 1929 : *Aerodynamic Characteristics of twenty-four airfoils at high speeds*, by L. J. BRIGGS, HUGH L. DRYDEN. N° 320, 1929 : *The measurement of fluctuations of air speed by the Hot-Wire anemometer*, by HUGH L. DRYDEN, A. M. KUETHE. N° 342, 1930 : *Effect of turbulence in wind tunnel measurements*, by HUGH L. DRYDEN, A. M. KUETHE. N° 365, 1930 : *Aerodynamic characteristics of circular-arc airfoils at high speeds*, by L. J. BRIGGS, HUGH L. DRYDEN. N° 392, 1931 : *Reduction of turbulence in wind tunnels*, by HUGH L. DRYDEN. N° 437, 1932 : *The effect of area and aspect ratio on the Yawing moments of rudders at large angles of Pitch on three fuselages*, by HUGH L. DRYDEN, B. H. MONISH. N° 448, 1932 : *Improved apparatus for the measurement of fluctuations of air speed in turbulent flow*, by W. C. MOCK, HUGH L. DRYDEN. N° 497, 1934 : *Computation of the two-dimensional flow in a laminar boundary Layer*, by HUGH L. DRYDEN. N° 546, 1935 : *The effect of turbulence on the drag of flat Plates*, by G. B. SCHUBAUER, HUGH L. DRYDEN. N° 562, 1936 : *Air flow in the boundary layer near a plate*, by HUGH L. DRYDEN. N° 581, 1937 : *Measurements of intensity and scale of wind-Tunnel turbulence and their relation to the critical Reynolds number of spheres*, by HUGH L. DRYDEN, G. B. SCHUBAUER, W. C. MOCK Jr, H. K. SKRAMSTAD. N° 940, 1949 : *The design of Low-Turbulence wind tunnels*, by HUGH L. DRYDEN, IRA H. ABBOTT N° 1 168, 1947 : *Some recent contributions to the study of transition and turbulent Boundary layers*, by HUGH L. DRYDEN. Washington Government Printing Office; 15 fasc. 30 cm et 1 fasc. 26,5 cm.

U. S. Department of Commerce. Reprint from *Bureau of Standards Journal of Research*. Vol. 5, n° 193, 1930 : *The characteristics of two-blade propeller fans*, by HUGH L. DRYDEN, P. S. BALLIF. N° 221 : *Wind pressure on circular cylinders and Chimneys*, by HUGH L. DRYDEN, GEORGE C. HILL. Vol. 6, n° 283, 1931 : *Further measurements of propeller fan characteristics*, by P. S. BALLIF, HUGH L. DRYDEN.

N° 301 : *Wind pressure on a model of a mill building*, by HUGH L. DRYDEN, GEORGE C. HILL. Vol. 10, n° 545, 1933 : *Wind pressure on a model of the empire state building*, by HUGH L. DRYDEN, GEORGE C. HILL. N° 556 : *A method of exciting resonant vibrations in mechanical systems*, by L. B. TUCKERMAN, HUGH L. DRYDEN, H. B. BROOKS. Vol. 12, 1934 : *A propeller-vibration indicator*, by HUGH L. DRYDEN, L. B. TUCKERMAN. Washington, Superintendent of Documents; 7 fasc. 23 cm.

*Some comparative tests of sixteen-inch roof ventilators*, by HUGH L. DRYDEN, W. F. STUTZ, R. H. HEALD. Washington, 1921, 1 tirage à part 23 cm.

*Cavitation in Screw Propellers*, by L. J. BRIGGS, HUGH L. DRYDEN, in *Philosophical Magazine*, vol. IV, 1927; 1 feuillet 22,5 cm.

*The Pressure of the wind on large Chimneys*, by HUGH L. DRYDEN, GEORGE C. HILL, in *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 16, n° 11, 1930; 1 extrait 26 cm.

*The effect of compressibility on the characteristics of Airfoils*, by L. J. BRIGGS, HUGH L. DRYDEN, in *Proceedings third international congress for Applied Mechanics*. Stockholm, 1930; 1 extrait 28 cm.

*Aerodynamics*, by L. J. BRIGGS, HUGH L. DRYDEN, in *International critical Tables*, vol. I, 1926; 1 extrait 28 cm.

*Silencing the Airplane*, by HUGH L. DRYDEN, in *Aeronautical Engineering*. Washington, s. d.; 1 extrait 28,5 cm.

*Turbulence, Companion of Reynolds number*, by HUGH L. DRYDEN, in *Journal Aeronautical S.*, vol. 1, 1934; 1 extrait 27 cm.

Extraits de *Journal of the Washington Academy of Sciences*, vol. 25, n° 3, 1935. *Frontiers of aerodynamics*, by HUGH L. DRYDEN, vol. 37, n° 5, 1947 : *Exploring the fundamentals of aerodynamics*, by HUGH L. DRYDEN, 2 fasc. 25 cm.

*Research on building materials and structures for use in Low-Cost Housing*, by HUGH L. DRYDEN, in *Bulding materials and Structures*, Report BMS 1. Washington, U. S. Department of Commerce, 1938; 1 fasc. 27 cm.

*Turbulence investigations at the national Bureau of Standards*, by HUGH L. DRYDEN, in *Proceedings of the fifth international Congress of Applied Mechanics*, 1938; 1 extrait 28 cm.

Extraits de *Journal of the aeronautical sciences*. Vol. 6, n° 3, 1939 : *Turbulence and the Boundary Layer*, by HUGH L. DRYDEN. Vol. 28-30, 1947 : *The Use of Damping Screens for the reduction of Wind-Tunnel Turbulence*, by HUGH L. DRYDEN, G. B. SCHUBAUER. Vol. 20, n° 7, 1953 : *Review of Published Data on the Effect of Roughness on Transition from Laminar to Turbulent flow*, by HUGH L. DRYDEN. Vol. 20, n° 12, 1953 : *Our Heritage from Wilbur and Orville Wright*, by HUGH L. DRYDEN; 4 extraits 29 cm.

*Isotropic turbulence in theory and experiment*, by HUGH L. DRYDEN, in *Applied Mechanics*, 1941; 1 fasc. 29 cm.

Transactions, American geophysical Union. *Absolute gravity-determinations*, by HUGH L. DRYDEN, in *Transactions* of 1943; 1 extrait 24,5 cm.

Extraits de *Physics Today*, vol. 1, n° 6, 1948 : *Faster than sound*, by HUGH L. DRYDEN. Vol. 5, n° 5, 1952 : *The role of Physics in aeronautical Development*, by HUGH L. DRYDEN; 2 fasc. 26,5 cm.

*Recent advances in the mechanics of Boundary Layer flow*, by HUGH L. DRYDEN, in *Advances in applied mechanics*, vol. 1, 1948. New York, Academic Press; 1 fasc, 22,5 cm.

37th Wilbur Wright Lecture. *The aeronautical research scene-Goals, methods and accomplishments*, by HUGH L. DRYDEN. London, *Royal aeronautic Society*, 28th april 1949; 1 fasc. 25 cm.

*The turbulence problem Today*, by HUGH L. DRYDEN, in *Proceedings of the Midwestern conference on Fluid Dynamics*, 1950. Ann Arbor, 1951; 1 fasc. 21,5 cm.

Extraits de *Proceedings of the American Philosophical Society*, vol. 97, nº 1, 1953 : *Frontiers of aeronautical science and technology*, by HUGH L. DRYDEN. Vol. 98, nº 2, 1954 : *A Half century of aeronautical Research*, by HUGH L. DRYDEN; 2 fasc. 26,5 cm.

*The next fifty Years*, by HUGH L. DRYDEN, in *Aero Digest*, 1953; 1 fasc. 29 cm.

*Aerodynamics-Theory, Experiment, Application*, by HUGH L. DRYDEN, in *Aeronautical engineering review*, vol. 12, nº 12, 1953. New York, Institute of the aeronautical Sciences; 1 fasc. 29 cm.

*Fact finding for Tomorrow's Planes. A Little Fanin-a-bosc Wind Tunnel made possible the Wrights'. First Flight; Now Screaming supersonic Winds test weird Shapes of aeronautical Things to Come*, by HUGH L. DRYDEN; 1 fasc. 25,5 cm.

*Effects of Roughness and suction on transition from laminar to turbulent flow*, by HUGH L. DRYDEN; 1 fasc. 24 cm.

*Supersonic Travel within the last two hundred Years*, by HUGH L. DRYDEN, in *The scientific Monthly*, vol. 78, nº 5, 1954; 1 extrait 26 cm.

*Transition from laminar to turbulent flow at subsonic and supersonic Speeds*, by HUGH L. DRYDEN, in *Proceedings, Conference on High-Speed Aeronautics*. Polytechnic Institute of Brooklyn, 1955; 1 extrait 22 cm.

*Fifty Years of Boundary-Layer Theory and Experiment*, by HUGH L. DRYDEN, in *Science*, vol. 121, nº 3 142, 1955; 1 extrait 26 cm.

*Models in subsonic aerodynamics*, by HUGH L. DRYDEN, in *Atti del convegno di Venezia*, vol. I, 1955 su *I Modelli nella Tecnica*, 1 fasc. 26,5 cm.

Extraits de *Zeitschrift für Flugwissenschaften*, Heft 3/4, 1956; *Recent Investigations of the Problem of Transition*, von HUGH L. DRYDEN,Heft 8, 1958 : *Gegenwartsprobleme der Luftfahrtforschung*, von HUGH L. DRYDEN; 2 fasc. 34 cm.

University of Maryland. Lecture Series nº 34. *Some aspects of transition from laminar to turbulent flow*, by HUGH L. DRYDEN. Maryland, The Institute for fluid dynamics and applied mechanics, 1955; 1 fasc. 28 cm.

The international geophysical Years. *Man's most Ambitions study of his environment*, by HUGH L. DRYDEN, in *National geographic magazine*, 1956. Washington, National geographic Society; 1 fasc. 25,5 cm.

*Combined effects of turbulence and roughness on transition*, by HUGH L. DRYDEN, in *Journal of applied mathematics and Physics*, vol. IX *b*, fasc. 5/6, 1958; 1 extrait 23 cm.

*Some aspects of Boundary-Layer flow in subsonic and supersonic air Streams*, by HUGH L. DRYDEN, in *Proceedings Third national Congress of Applied mechanics*, Brown University, 1958; 1 extrait 28 cm.

Actualités scientifiques et industrielles, 1274. *Hydrobiologie de la Corse*, par EUGÈNE ANGELIER et ses collaborateurs. Banyuls-sur-Mer, Laboratoire Arago, Paris, Hermann, 1959; 1 vol. 24 cm.

*(A suivre.)*

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er FÉVRIER 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

---

## CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

MM. **Jacques Bourcart** et **Jean Vignal** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géographie et Navigation, par la mort de M. *Georges Durand-Viel.*

M. **Jean-Émile Courtois**, Secrétaire général du Comité National de Biochimie, adresse un Rapport sur l'activité de ce Comité en 1958 et 1959.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Pierre Tardi** :

*Sobre la gravitacion de los esferoides* (*elipsoides de revolucion*), par M. M. Arkhanguelsky, avec une Note dactylographiée intitulée : *Sur la rotation des sphéroïdes liquides peu aplatis.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Ciba Foundation Study group n° 4. *Virus virulence and pathogenicity, in honour of Prof. J. Mulder.*

2° *Hearings before the special subcommittee on radiation of the joint Committee on atomic energy Congress of the United States.* Eighty-sixth Congress. First Session on *Fallout from nuclear weapons tests.* May 5, 6, 7 and 8, 1959. Volumes 1 and 2.

3° *Méthodes de calcul en Physique,* par Pierre Frissard.

4° Commission de géologie du Ministère du Congo belge et du Ruanda-Urundi. *Carte géologique du Congo belge et du Ruanda-Urundi. Feuille Inkisi,* S. 6/15. N. W. 1, 2 et 3.

5° The Gastroenterological Society of Japan. *The Japanese journal of Gastro-enterology. Proceedings of the 44 th annual Meeting* 1958.

Il signale également une série d'Ouvrages multicopiés :

1° Faculté des sciences de Paris. *Séminaire de mécanique analytique et de mécanique céleste dirigé par* MAURICE JANET, 2e année : 1958-1959.

2° id. *Séminaire de théorie du potentiel dirigé par* MARCEL BRELOT, GUSTAVE CHOQUET et JACQUES DENY, 2e année : 1958.

3° id. *Séminaire de topologie et de géométrie différentielle dirigé par* CHARLES EHRESMANN, 1re année : 1957-1958.

4° id. *Séminaire d'analyse dirigé par* PIERRE LELONG, 1re année : 1957-1958 et 2e année : 1958-1959.

5° École Normale supérieure. *Séminaire Henri Cartan*, 11e année : 1958-1959. *Invariant de Hopf et opérations cohomologiques secondaires.* Volumes 1 et 2 (exposés 1 à 19). 2e édition.

6° *Séminaire Bourbaki*, 1re année 1948-1949 à 9e année 1956-1957 et 11e année 1958-1959. *Textes des Conférences.* Exposés 1 à 151 et 169 à 186. 2e édition, corrigée.

## COMMISSIONS.

Le scrutin pour la nomination des Commissions de prix de 1960, ouvert en la séance du 25 janvier, est clos en celle du 1er février.

53 cahiers de vote ont été déposés.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

I. MATHÉMATIQUES : *Prix Poncelet, Carrière.* — MM. J. Hadamard, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, J. Pérès, R. Garnier, J. Leray, M. Fréchet.

II. MÉCANIQUE : *Prix Montyon, Henri de Parville.* — MM. A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, J. Pérès, H. Beghin, M. Roy, J. Leray.

III. ASTRONOMIE : *Prix Lalande, Pierre Guzman, Deslandres.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Fayet, P. Montel, A. Pérard, A. Danjon, J. Baillaud, A. Couder, P. Tardi, N....

IV. GÉOGRAPHIE : *Prix Binoux.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, É.-G. Barrillon, A. Pérard, R. Courrier, D. Cot, G. Poivilliers, H. Humbert, P. Tardi, R. Brard, N....

V. NAVIGATION : *Prix Plumey.* — MM. M. de Broglie, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, É.-G. Barrillon, J. Pérès, H. Beghin, D. Cot, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray, L. Escande, P. Tardi, R. Brard, N...

VI. PHYSIQUE : *Prix Gaston Planté, Hughes, Paul Marguerite de la Charlonie, Pierre Lafitte, du Général Ferrié.* — MM. M. de Broglie, Ch. Maurain, A. de Gramont, L. de Broglie, C. Gutton, G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, F. Perrin, J.-J. Trillat, J. Lecomte, N....

VII. CHIMIE : *Prix Montyon des Arts insalubres, fondation Cahours, médaille Berthelot, prix Émile Jungfleisch, Jean-Baptiste Dumas.* — MM. G. Bertrand, M. Delépine, J. Duclaux, A. Portevin, R. Courrier, L. Hackspill, P. Pascal, Ch. Dufraisse, G. Chaudron, N....

VIII. GÉOLOGIE : *Prix James Hall, Carrière, fondation Lucien Cayeux, fonds des Jeunes géologues.* — MM. Ch. Jacob, F. Grandjean, R. Courrier, P. Fallot, P. Pruvost, R. Perrin, J. Piveteau, G. Delépine, L. Moret, J. Wyart.

IX. PHYSIQUE DU GLOBE : *Prix Léon Grelaud.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, A. Pérard, R. Courrier, G. Darrieus, G. Ribaud, P. Tardi, A. Léauté, J. Lecomte.

X. BOTANIQUE : *Prix Desmazières, Foulon.* — MM. G. Bertrand, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, H. Humbert, Ph. Guinier, L. Plantefol, R. Gautheret.

XI. ZOOLOGIE : *Prix Jean Thore, Foulon.* — MM. P. Portier, É. Roubaud, P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, Chr. Champy, Em. Fauré-Fremiet.

XII. ÉCONOMIE RURALE : *Prix Foulon.* — MM. G. Bertrand, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, M. Lemoigne, Ph. Guinier, R. Dujarric de la Rivière, R. Fabre, C. Bressou, M. Fontaine.

XIII. MÉDECINE ET CHIRURGIE : *Prix Montyon, Bréant, Godard, du Baron Larrey, Alfred Dutens, Jean Dagnan-Bouveret.* — MM. P. Portier, E. Sergent, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, J. Tréfouël, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy, Chr. Champy, F. de Gaudart d'Allaines.

XIV. CANCER ET TUBERCULOSE : *Fondation Roy-Vaucouloux, prix Louise Darracq.* — MM. L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy, Chr. Champy.

XV. PHYSIOLOGIE : *Prix Montyon, L. La Caze, Fanny Emden.* — MM. P. Portier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, G. Guillain, R. Fabre.

XVI. APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE : *Prix Caméré, Charles Frémont.* — MM. L. de Broglie, É.-G. Barrillon, A. Portevin, A. Pérard, R. Courrier, P. Chevenard, G. Darrieus, G. Poivilliers, H. Parodi, R. Perrin, A. Léauté.

XVII. STATISTIQUE : *Prix Montyon.* — MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Courrier, M. Fréchet, R. Brard.

XVIII. HISTOIRE ET PHILOSOPHIE DES SCIENCES : *Prix Henri Poincaré,* — MM. G. Bertrand, L. de Broglie, G. Julia, A. Denjoy, R. Courrier, R. Heim, R. Garnier, M. Fréchet et trois Membres de l'Académie des Sciences morales et politiques : MM. J. Rueff, G. Berger, R. Poirier.

XIX. OUVRAGES DE SCIENCES : *Prix Henri de Parville.* — MM. É.-G.

Barrillon, L. Hackspill; L. de Broglie, R. Courrier et trois membres élus : MM. G. Ribaud; L. Fage; A. Pérard.

XX. *Médailles Lavoisier, Henri Poincaré.* — MM. É.-G. Barrillon, L. Hackspill; L. de Broglie, R. Courrier.

XXI. *Prix de* M^me^ *Victor Noury, Charles-Louis de Saulses de Freycinet, Louis Bonneau, d'Aumale, Berthault, fonds des Laboratoires, Doistau-Émile Blutet, fondation Richard, fonds des Bourses, fonds d'Assistance.* — MM. É.-G. Barrillon, L. Hackspill; L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, G. Bertrand.

XXII. *Prix fondé par l'État* (GRAND PRIX DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES). — Le Secrétaire perpétuel et les Membres de la Division des sciences mathématiques et physiques; les Membres libres, non résidants ou industriels considérés comme appartenant à cette Division : MM. M. de Broglie, A. de Gramont, Ch. Camichel, C. Gutton, J. Duclaux, A. Pérard, G. Darrieus, H. Parodi, G. Dupouy, P. Dassault, L. Néel, L. Escande, R. de Mallemann, A. Léauté, H. Milloux.

XXIII. *Prix Bordin* (SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES). — MM. Ch. Maurain, A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Portevin.

XXIV. *Prix Saintour* (SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES). — MM. Ch. Maurain, A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, G. Ribaud.

XXV. *Prix Marquet* (SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES). — MM. A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, G. Ribaud, R. Garnier, M. Fréchet, J. Lecomte.

XXVI. *Prix du Général Muteau* (SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES). — MM. L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Pérard, G. Darrieus, P. Dassault.

XXVII. *Prix Vaillant* (SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES). — MM. G. Bertrand, M. Delépine, L. Binet, A. Portevin, R. Courrier, L. Hackspill, R. Heim, R. Fabre.

XXVIII. *Prix Petit d'Ormoy* (SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES). — MM. M. Delépine, É. Roubaud, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, Chr. Champy, Ph. Guinier, R. Fabre.

XXIX. *Prix Parkin.* — MM. G. Bertrand, M. Delépine, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, L. Hackspill, R. Heim, J. Tréfouël.

XXX. *Prix Lonchampt.* — MM. G. Bertrand, M. Delépine, L. Binet, R. Courrier, G. Guillain, R. Souèges, R. Heim, R. Fabre.

XXXI. *Prix Millet-Ronssin.* — MM. R. Courrier; Ch. Jacob, G. Delépine; R. Souèges, R. Heim; E. Roubaud, L. Fage.

XXXII. *Prix en hommage aux savants français assassinés par les Allemands en* 1940-1945. — MM. M. Delépine, L. Fage, L. Binet, R. Courrier, R. Heim, P.-P. Grassé, Chr. Champy, M. Fontaine.

XXXIII. *Prix du Docteur et de Madame Henri Labbé.* — MM. G. Ber-

trand, L. Binet, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, M. Lemoigne, Chr. Champy, R. Fabre.

XXXIV. *Prix Le Conte.* — MM. É.-G. Barrillon, L. Hackspill; L. de Broglie, R. Courrier et sept membres qui seront élus à la suite d'une discussion préliminaire.

XXXV. *Prix Laura Mounier de Saridakis.* — MM. É.-G. Barrillon; L. de Broglie, R. Courrier; A. de Gramont, G. Ribaud; G. Bertrand, L. Hackspill; P. Portier, L. Binet.

XXXVI. *Prix Lamb.* — MM. L. de Broglie, A. Caquot, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Pérard, R. Courrier, M. Roy, P. Dassault, F. Perrin.

XXXVII. *Prix André Policard-Lacassagne.* — MM. R. Courrier; G. Ribaud; G. Bertrand; R. Souèges; P.-P. Grassé; R. Fabre; L. Binet; J. Tréfouël; G. Dupouy.

XXXVIII. *Prix Osiris.* — MM. É.-G. Barrillon, L. Hackspill; L. de Broglie, R. Courrier et sept membres qui seront élus à la suite d'une discussion préliminaire.

XXXIX. *Fondation Jaffé.* — MM. É.-G. Barrillon, L. Hackspill; L. de Broglie, R. Courrier et sept membres qui seront élus, s'il y a lieu, à la suite d'une discussion préliminaire.

XL. *Conseil Loutreuil.* — MM. É.-G. Barrillon; L. de Broglie, R. Courrier; P. Montel; G. Bertrand; M. de Broglie.

## PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de mécanique industrielle du Conservatoire national des Arts et Métiers, pour la première ligne, M. *Michel Cazin* obtient 41 suffrages contre 17 à M. *Georges Salet*; il y a un bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, M. *Georges Salet* obtient 43 suffrages; il y a 10 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

*En première ligne*........................ M. **Michel Cazin**.
*En seconde ligne*.......................... M. **Georges Salet**.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
### DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIOLOGIE. — *Effets de la choline et du chlorure de magnésium sur l'hypertrophie hépatique compensatrice suivant l'hépatectomie des deux tiers chez le Rat blanc.* Note de MM. **Léon Binet**, **Jean Dry** et **Robert Molinard**.

Chez le Rat, les injections quotidiennes de chlorhydrate de choline au cours de la période de régénération diminuent l'hypertrophie pondérale compensatrice du foie observée 14 jours après hépatectomie des deux tiers. Le chlorure de magnésium ne s'est pas montré actif dans les conditions expérimentales.

La rapide installation d'une stéatose hépatique dans les heures qui suivent une hépatectomie partielle chez le Rat suggère qu'un rôle important doit être joué par le système de mobilisation des graisses du foie dans les phénomènes initiaux de l'hypertrophie compensatrice.

L'action des lipotropes et antilipotropes sur cette stéatose initiale a été bien étudiée, et ces études font apparaître que sa résistance aux traitements « lipotropiques » est remarquable. La vitamine $B_{12}$ [Ferrari et Brondoni ([5])], le mésoinositol [Ghiringhelli et coll. ([7])], le lipocaïc et la méthionine [Amistani et coll. ([1])] ne modifient ni la stéatose initiale, ni la régénération.

La *d-l*-éthionine [Gershbein ([6])], antimétabolite de la méthionine, diminue la régénération. Son action est neutralisée par la méthionine, mais ne l'est pas par la choline, ce qui semble exclure qu'elle agisse par une action antilipotropique dans ce cas particulier.

En définitive, les deux seuls composés qui aient semblé avoir quelque action sur cette stéatose sont la choline et le chlorure de magnésium.

Emmrich et Petzhold ([3]), ([4]), dans un travail purement histologique, concluent que choline et magnésium diminuent la stéatose initiale et raccourcissent la durée de l'infiltration lipidique du foie. Amistani et coll. ([1]) attribuent à la choline un certain rôle inhibiteur, tant sur le développement de la stéatose que sur la régénération pondérale. Mais leurs animaux ont été sacrifiés de la 24^e^ heure au 4^e^ jour suivant l'intervention, et leurs résultats ne permettent pas de préjuger des conséquences de ces effets à un stade avancé de la régénération.

Il nous a donc semblé intéressant de préciser si cet effet de la choline se faisait sentir dans les phases tardives de la régénération, au moment où toute stéatose a normalement depuis longtemps disparu, et d'étudier

parallèlement l'action éventuelle du chlorure de magnésium, afin de voir s'il existait une différence de comportement entre ces deux composés en ce qui concerne la régénération pondérale proprement dite.

*Matériel et méthodes.* — L'hépatectomie partielle a été réalisée selon la même technique que nous avions adoptée lors d'un précédent travail ([2]). Les lobes médian et gauche du foie étaient excisés dans un premier temps, et le lobe droit hypertrophié prélevé lors du sacrifice, 14 jours plus tard. Le taux d'hypertrophie était calculé d'après le poids sec des fragments hépatiques grâce à la formule suivante :

$$H\,\% = \frac{\text{Poids du foie au sacrifice} \times 100}{\text{Poids des lobes excisés} \times 1,53} \times \frac{\text{Poids du rat à l'intervention}}{\text{Poids du rat au sacrifice}}.$$

On doit remarquer que, d'après cette notation, l'absence d'hypertrophie est exprimée par H % = 34,64 %, rapport du poids du lobe droit au poids hépatique total.

Pour chaque série, nous avons fait suivre le taux moyen d'hypertrophie de la déviation standard de la moyenne.

Nous avons utilisé pour cette expérience 26 rats mâles de souche Wistar-Commentry, provenant de l'élevage du Laboratoire, âgés de 3 mois et demi, pesant en moyenne 250 g. Pendant la durée de l'expérience, ils étaient gardés à + 22° C et recevaient *ad libitum* des biscuits standard équilibrés et de l'eau de robinet.

Ces rats ont été séparés, après l'intervention et par tirage au sort, en trois groupes :

— le premier, de neuf rats témoins, qui recevaient quotidiennement, du jour de l'intervention à la veille du sacrifice, chacun 1 cm³ de sérum physiologique par voie sous-cutanée;

— le second, de huit rats, qui recevaient dans les mêmes conditions 0,02 g de chlorhydrate de choline dans 1 cm³ de sérum physiologique;

— le troisième, de neuf rats, qui recevaient dans les mêmes conditions 1 cm³ d'une solution aqueuse de chlorure de magnésium à 1 % (posologie utilisée par Emmrich et Petzhold).

*Résultats.* — Les résultats furent les suivants :

| | H %. |
|---|---|
| Rats témoins.................. | 71,78 ± 0,81 |
| » traités par la choline....... | 67,17 ± 2,08 |
| » » par le magnésium... | 68,44 ± 2,23 |

Seule la différence retrouvée entre les taux d'hypertrophie des rats traités par la choline et des témoins est statistiquement significative (test de $t$ de Student : $p < 0,05$). Dans ces conditions, le parenchyme néoformé (= H % — 34,64 %) est diminué de 12,5 % par rapport aux témoins dans le groupe recevant la choline.

*Discussion.* — Nous n'avons pu pratiquer les dosages d'azote et de

lipides dans les foies régénérés, ce qui laisse place à la discussion quant à la signification des différences observées. Il est cependant peu probable qu'elles soient dues uniquement à une différence de teneur en lipides de ces foies. En effet, selon Harkness (8), la teneur en lipides du foie régénéré au 14e jour est proche de la normale. En ce qui concerne notre souche, M. le Professeur Verne et Mme Hébert (13) ont précisé que toute stéatose histologique avait disparu du 7e au 10e jour. Si l'on s'en tient aux valeurs données par Harrison (9), (10), pour la teneur du foie en triglycérides (1,5 g pour 100 g de tissu frais chez le mâle), une délipidation *totale* par la choline entraînerait une perte pondérale d'environ 150 mmg pour le foie des rats que nous avons étudiés, alors que la différence observée est d'environ 500 mmg. L'absence de dosages laisse cependant place au doute.

En ce qui concerne le magnésium, l'interprétation est assez délicate, car nous n'avons pas d'éléments pour comparer sa posologie avec celle de la choline. Emmrich et Petzhold (3), (4) obtenaient sur la stéatose des résultats comparables avec 0,04 g de choline et 1 $cm^3$ de chlorure de magnésium à 1 %. Bien que nous n'ayions utilisé, pour une même dose de chlorure de magnésium, que 0,02 g de choline par rat et par jour, et que le groupe des animaux traités par le magnésium soit plus important, ce corps ne nous a pas donné par rapport aux témoins de décalage statistiquement significatif ($p < 0{,}20$). Sans pouvoir conclure, nous ne pouvons donc qu'avancer l'hypothèse selon laquelle la choline occuperait parmi les facteurs lipotropiques, une place particulière en ce qui concerne la régénération.

Nous ne pouvons à ce propos manquer d'évoquer les résultats obtenus par l'un de nous (11), (12), qui a mis en évidence l'action inhibitrice d'une fraction, soluble dans l'éther et insoluble dans l'acétone, du foie de rat sur la régénération hépatique du rat. Bien que la nature phospholipidique de ce principe actif ne puisse être affirmée du fait du caractère grossier de l'extrait, on ne peut manquer de trouver dans l'action de la choline un argument indirect en sa faveur.

*Conclusion.* — L'hypertrophie compensatrice du foie du Rat après hépatectomie des 2/3 est plus faible au 14e jour chez les rats traités par la choline au cours de la période de régénération. Le chlorure de magnésium ne s'est pas montré actif. Ces faits apportent un argument indirect en faveur de la nature phospholipidique du principe inhibiteur de la régénération contenu dans la fraction soluble dans l'éther et insoluble dans l'acétone du foie de rat.

(1) B. Amistani, L. Belli, C. Borelli et C. Ghiringhelli, *Arch. Sc. Med.*, 99, n° 3, 1955, p. 143-148.
(2) L. Binet, F. Bourlière et R. Molimard, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1261.
(3) R. Emmrich et H. Petzhold, *Arch. Exper. Path. Pharmakol.*, 214, 1952, p. 333-340.
(4) R. Emmrich et H. Petzhold, *Arch. Exper. Path. Pharmakol.*, 217, 1953, p. 10-12.
(5) V. Ferrari et L. Brondoni, *Arch. Sc. Med.*, 98, 1954, p. 44-56.

(6) L. L. Gershbein, *Amer. J. Physiol.*, 195, 1958, p. 670-672.
(7) C. Ghiringhelli, L. Belli et C. Borelli, *Arch. Sc. Med.*, 99, 1955, p. 106-111.
(8) R. D. Harkness, *Brit. Med. Bull.*, 13, n° 2, 1957, p. 87-93.
(9) M. F. Harrison, *Proc. Roy. Soc.*, B, 141, 1953, p. 203.
(10) M. F. Harrison, *Bioch. J.*, 55, 1953, p. 204.
(11) R. Molimard, *Rev. Fr. Étu. Clin. Biol.*, 4, n° 7, 1959, p. 652-660.
(12) R. Molimard, *Thèse Médecine*, Paris, 1959.
(13) J. Verne et S. Hébert, *Ann. Histoch. Fr.*, 2, n° 2, 1957, p. 163-166.

(*Centre de Gérontologie Claude-Bernard
et Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la réaction de Ritter à quelques benzylcarbinols secondaires.* Note (*) de MM. **Max Mousseron**, **Henri Christol** et **André Laurent** [1].

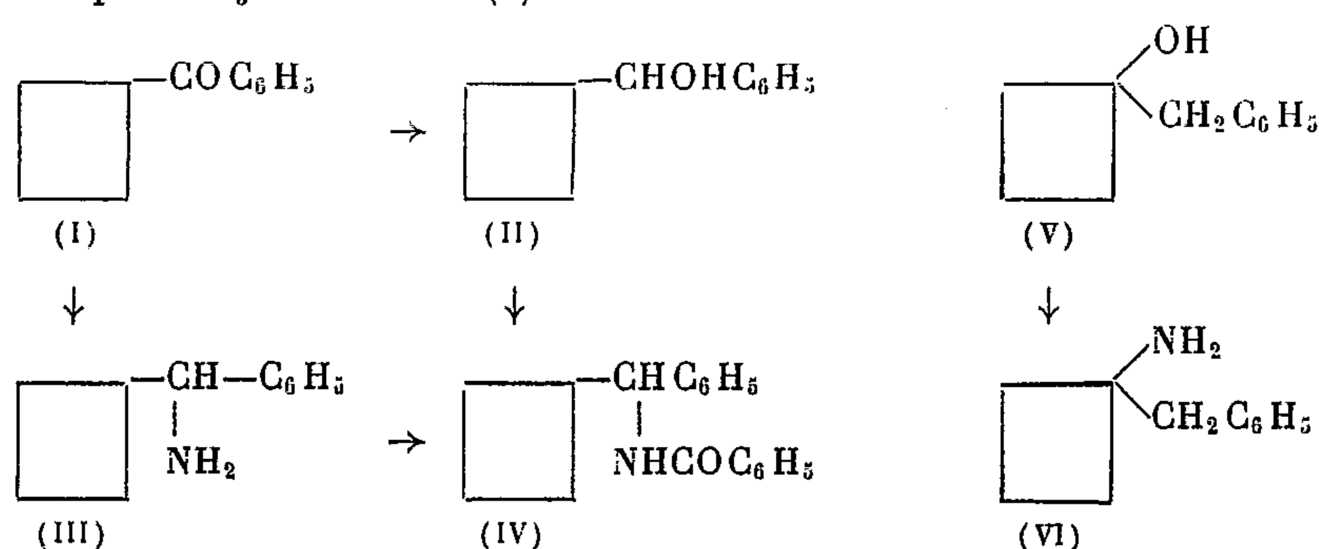
Les benzylalcoylcarbinols secondaires : $C_6H_5CH_2CHOHR$ conduisent, par réaction de Ritter, à une amine de transposition. La fonction amine se trouve : en α du groupe phényle lorsque le radical alcoyle R est un méthyle et en γ lorsque R est un radical isopropyle. L'allylbenzène donne une réaction plus complexe.

Dans une Note précédente [2], nous avons montré que la réaction de Ritter appliquée, soit aux phénylcarbinols secondaires, soit aux benzylcarbinols tertiaires, ne s'accompagne pas de transposition, ce que nous avons encore vérifié en opérant sur le phénylcyclobutylcarbinol (II) et le benzyl-1 cyclobutanol (V).

L'acide cyclobutanecarboxylique, préparé selon Payne et Smith [3], est transformé en chlorure d'acide qui, par réaction de Friedel et Crafts avec le benzène, donne la phénylcyclobutylcétone (I), [4] $\lambda_{max}^{alc}$ 244 et 280 mμ, log ε 4,035 et 2,975; (DNP) F 174° (benzène-alcool) [5]. La réduction de la cétone (I) en phénylcyclobutylcarbinol (II) est réalisée par $Al\,Li\,H_4$.

Par réaction de Ritter, l'alcool (II) et le benzonitrile conduisent au dérivé benzoylé (D.B) (IV) F 154-155° (alcool aq.) (trouvé %, N 5,3) (Rdt 25 %) de l'amine de substitution (III) encore obtenue par réaction de Leuckart sur la cétone (I). (Rdt 60 %).

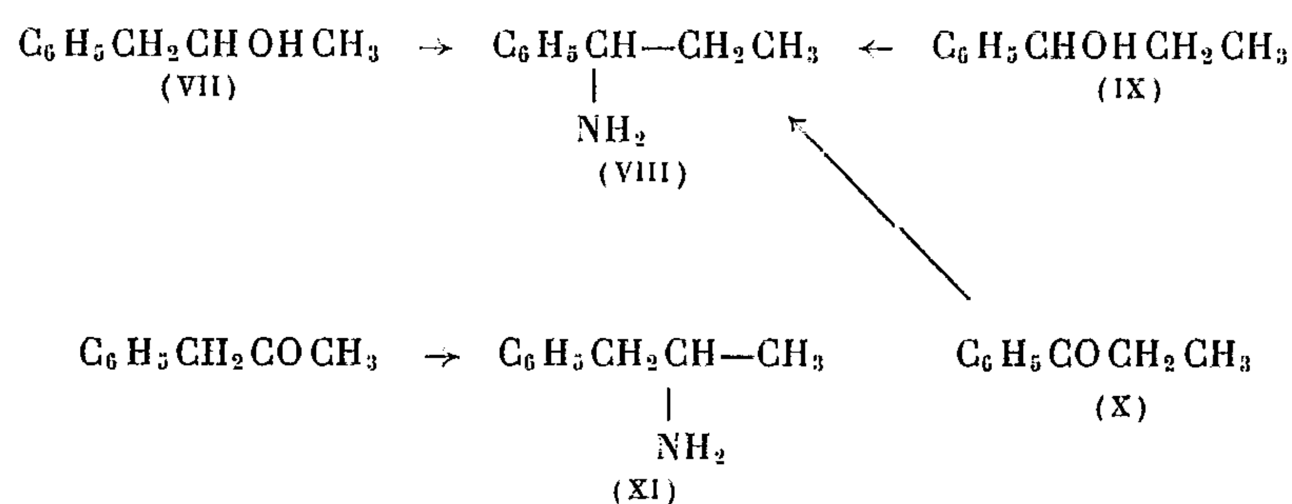
De même, le benzyl-1 cyclobutanol (V) ($É_{0,5}$ 90°; phényluréthanne F 144-145°), obtenu à partir de la cyclobutanone, conduit, sans transposition, au benzyl-1 amino-1 cyclobutane (VI) (Rdt 45 %; $É_{0,1}$ 80°; (DB) F 168-169° (alcool aq.); (trouvé %, N 5,2) lorsqu'on le traite suivant une technique déjà décrite [6].




Mais, entre les phénylcarbinols secondaires et les benzylcarbinols tertiaires, il y a des composés de structure telle qu'ils puissent se prêter à des transpositions. Nous avons pour cela envisagé d'étudier le comportement de benzylcarbinols secondaires et de carbures éthyléniques correspondants.

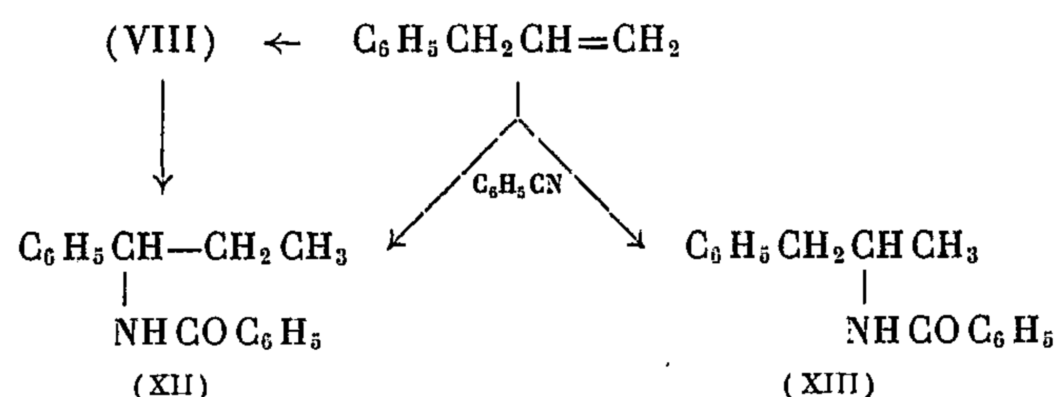
1. *Phényl-1 propanol-2.* — Cet alcool (VII), soumis à l'action de l'acide cyanhydrique en milieu sulfurique [*cf.* ([6])], conduit, par transposition, au phényl-1 amino-1 propane (VIII) Rdt 20 %; (DB) F 115-116° (alcool aq.); trouvé %, N 5,85. Lorsqu'on opère la même réaction avec le benzonitrile au lieu de CNH, on obtient directement le dérivé benzoylé F 115-116° précédent avec un rendement de 80 %. L'amine (VIII) est encore isolée, tant par réaction de Ritter sur le phényl-1 propanol (IX) ([2]) que par réaction de Leuckart sur la phényléthylcétone (X).

En préparant le phényl-1 amino-2 propane (XI) (DB) F 135-136° (alcool aq.). Littérature F 135-136° ([7]), à partir de la phénylacétone (Rdt 70 %), nous avons vérifié que la transposition au cours de la réaction de Ritter sur l'alcool (VII) est totale.




2. *Allylbenzène.* — Des auteurs ([7]) ont déjà montré que l'allylbenzène donne l'amine de substitution, le phényl-1 amino-2 propane, par réaction de Ritter avec l'acétonitrile. Nous avons, de notre côté, effectué la même réaction avec le benzonitrile et obtenu 95 % de dérivé benzoylé de substitution (XIII) F 135-136° et 5 % du dérivé benzoylé de transposition (XII) F 115-116°. Enfin, si l'on fait réagir l'acide cyanhydrique sur l'allylbenzène, on n'isole que la seule amine (VIII) (DB) F 115-116° et assiste donc à une transposition totale.

La nature du réactif semble donc être ici le facteur principal qui oriente la marche de la réaction et, fait qui mérite d'être signalé, le cas de l'allylbenzène est le seul exemple où le carbure et l'alcool correspondant (le phényl-1 propanol-2) se comportent différemment au cours de la réaction de Ritter.




3. *Benzylisopropylcarbinol.* — Cet alcool a été obtenu par réaction de Grignard entre le chlorure de benzylmagnésium et l'isobutyraldéhyde;

phényluréthanne F 129-130° (éther de pétrole). En opérant la réaction de Ritter sur l'alcool (XIV) avec l'acide cyanhydrique, on isole l'amine de transposition (XV) Rdt 65 %; (DB) F 100-101° (alcool aq.); trouvé %, N 5,7.

En effet, la réaction de Ritter sur l'alcool tertiaire (XVI); phényluréthanne F 143-144°, conduit normalement (Rdt 55 %) à la même amine (XV) (DB) F 100-101° ([8]).

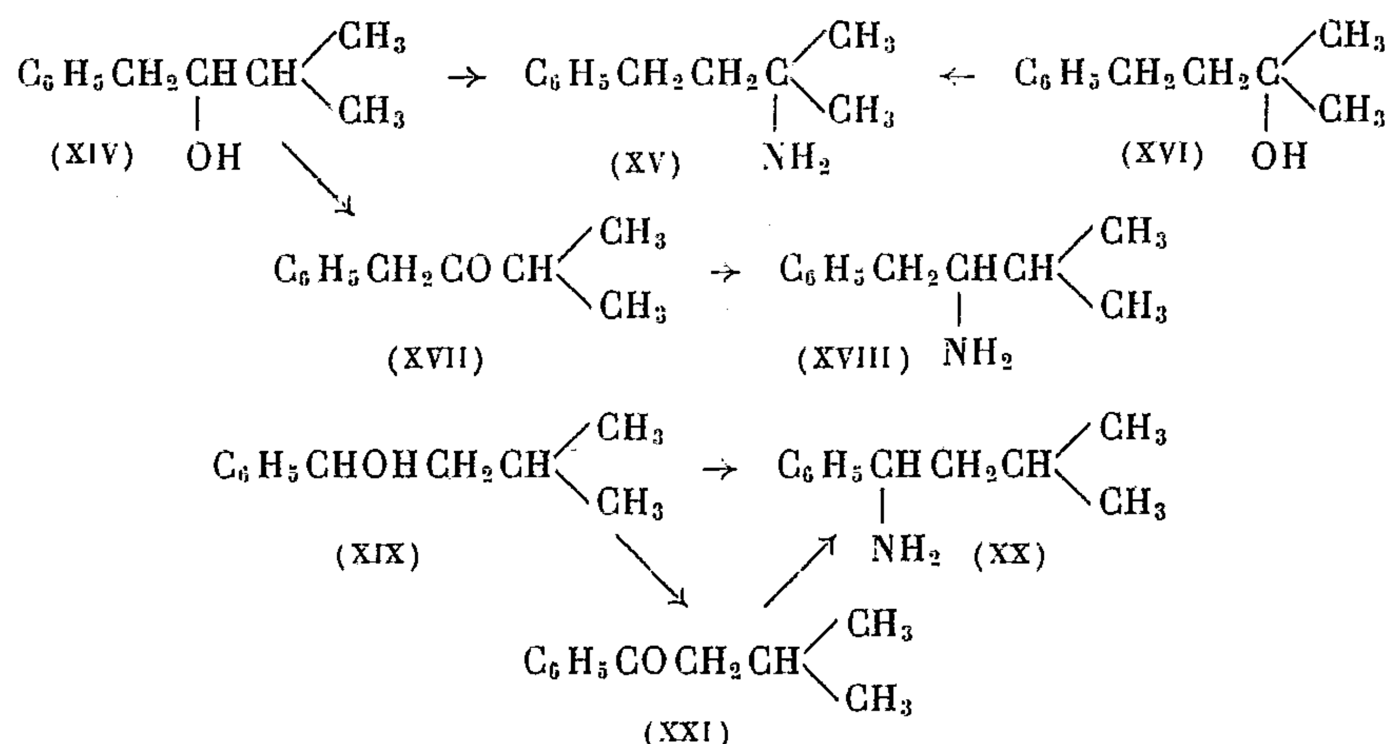
Nous avons synthétisé les amines isomères pour vérifier que la transposition précédente était totale.

L'absence de transposition nous aurait donné la phény-1 méthyl-3 amino-2 butane (XVIII) que nous avons préparée par oxydation sulfochromique de l'alcool (XIV) en benzylisopropylcétone (XVII) (DNP) F 113-114° (alcool), et réaction de Leuckart conduisant à l'amine (XVIII) Rdt 50 %; (DB) F 152-153° (alcool); trouvé %, N 5,9.

Une transposition en α du groupe phényle nous aurait donné la phényl-1 méthyl-3 amino-1 butane (XX) que nous avons obtenue par deux voies différentes.

La réaction de Ritter sur le phénylisobutylcarbinol (XIX) préparé à partir du benzaldéhyde et du bromure d'isobutylmagnésium, donne (Rdt 40 %) l'amine (XX) $É_{20}$ 121-122°; (DB) F 127-128° (alcool aq.); trouvé %, N 5,8.

Par oxydation de l'alcool (XIX), on passe à la phénylisobutylcétone (XXI) $\lambda_{max}^{alc}$ 243 et 280 mμ, log ε 4,065 et 3,065; (DNP) F 129-130° (alcool), qui conduit à l'amine (XX) au moyen d'une réaction de Leuckart.



*En conclusion*, la réaction de Ritter s'accompagne généralement d'une transposition lorsqu'on opère sur des benzylalcoylcarbinols secondaires. La transposition s'effectue vers le groupe phényle lorsque le radical alcoyle est linéaire (cas du phényl-1 propanol-2), et vers le carbone tertiaire du radical alcoyle lorsque celui-ci est ramifié (cas du benzylisopropylcarbinol). Toutefois, l'influence du phényle semble assez faible puisque parfois la transposition n'est que partielle ou même nulle (cas de l'allylbenzène).

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) Avec la collaboration de Mlle Anne-Marie Pieux-Gilède.

(2) M. MOUSSERON, H. CHRISTOL et A. LAURENT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1904.

(3) J. *Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1680.

(4) H. R. HENZE et P. W. GAYLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3615.

(5) R. P. MARIELLA et R. R. RAUBE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 521.

(6) R. JACQUIER et H. CHRISTOL, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 556; 1957, p. 596.

(7) J. RITTER et J. KALISH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4050.

(8) H. D. MOED, J. VAN DYK et H. NIEWIND, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 74, 1955, p. 932.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier.*)

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les schémas d'axiomes pour les calculs propositionnels à m valeurs ayant des valeurs surdésignées.* Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

Si, dans un calcul propositionnel à $m$ valeurs, les valeurs surdésignées sont $1, \ldots, s$, les valeurs désignées $s+1, \ldots, t$, les autres valeurs étant non désignées $(1 \leq s < t < m)$, alors, selon la définition [1] de Kalicki, une formule qui prend soit (*a*) une valeur surdésignée au moins une fois, soit (*b*) des valeurs désignées exclusivement est une tautologie de ce calcul.

L'objet de cette Note est de démontrer que, pourvu qu'on satisfasse à certaines conditions générales, de tels calculs peuvent être formalisés de telle sorte que n'importe quelle tautologie est démontrable et que toute autre formule est indémontrable.

Nous supposons seulement que notre calcul a $b$ foncteurs primitifs $F_1, \ldots, F_b$ à $i_1, \ldots, i_b$ arguments respectivement $(b, i_1, \ldots, i_b \geq 1)$, et qu'on peut définir, en fonction des foncteurs primitifs, des foncteurs I, K, N, $J_1, \ldots, J_m$ qui [2] satisfont aux « conditions normales » qu'ont posées Rosser et Turquette pour le calcul propositionnel à $m$ valeurs dont les valeurs désignées sont $1, \ldots, t$ et, en même temps, aux extensions suivantes de ces conditions.

(i) La valeur de IPQ n'est jamais surdésignée.

(ii) Si les valeurs de P, Q sont surdésignées alors la valeur de KPQ l'est aussi.

(iii) La valeur de NP n'est jamais désignée.

(iv) La valeur de $J_i$P n'est jamais désignée $(i = 1, \ldots, m)$.

Dans la formalisation donnée ci-dessous, P, Q, R sont des formules, et, dans les schémas d'axiomes A 12 et A 13, S est une variable d'énoncé. Dans R 1, U, V sont des formules telles qu'aucune variable d'énoncé ne se rencontre dans l'une et l'autre d'elles. Dans A 14, $y$ est la valeur de $F_j P_1, \ldots, P_{i_j}$ lorsque $P_1, \ldots, P_{i_j}$ prennent les valeurs $x_1, \ldots, x_i$ respectivement.

A 1. IKKPQRKPKQR;
A 2. IKPKQRKKPQR;
A 3. IIKPQRIPIQR;
A 4. IKPQKQP;
A 5. IIPQIKPRKQR;

A 6. IIPQIKRPKRQ;

A 7. IIPQIIQRIPR;

A 8. IIPQIIRSIKPRKQS;

A 9. IPKPP;

A 10. $\Gamma_{i=1}^{m}$ $IJ_i$PQQ;

A 11. $IJ_i$PP $(i = s + 1, \ldots, t)$;

A 12. $J_i$S $(i = 1, \ldots, s)$;

A 13. $NJ_i$S $(i = 1, \ldots, s)$;

A 14. $IK^{i_j-1} J_{x_1} P_1 \ldots J_{x_{i_j}} P_{i_j} J_y F_j P_1 \ldots P_{i_j}$ $(x_1, \ldots, x_{i_j} = 1, \ldots, m; j = 1, \ldots, b)$.

R 1. Si U, V, NU et NV alors KUV et NKUV;

R 2. Si IPQ et IIPQR alors R;

R 3. Si P et $IPJ_i$Q alors Q $(i = 1, \ldots, s)$.

Pour démontrer que toute formule qui n'est pas une tautologie est indémontrable nous constatons d'abord que, puisque les foncteurs I, K, N, $J_1, \ldots, J_m$ satisfont à des conditions normales, tout exemple de A 1-11 et de A 14 prend des valeurs désignées exclusivement et que tout exemple de A 12 et de A 13 prend une valeur surdésignée au moins une fois. On peut alors achever la démonstration en appliquant, comme d'ordinaire, le principe de l'induction.

Maintenant nous allons démontrer que toutes les tautologies sont démontrables. Nous constatons d'abord qu'on peut déduire de A 1, A 2, A 4-7 et R 2, par une méthode semblable à celle dont on se sert normalement pour démontrer la substitutivité de l'équivalence, le

LEMME 1. — *Si l'on forme* P, Q *en réunissant, dans chaque cas, les formules* $R_1, \ldots, R_k$ *au moyen de* $k - 1$ *foncteurs* K *alors la formule* IIPWIQW *est démontrable.*

Nous considérons ensuite le

LEMME 2. — *Soit* $\Phi(S_1, \ldots, S_n)$ *une formule qui contient les variables d'énoncé* $S_1, \ldots, S_n$ *et aucune autre variable d'énoncé, et qui prend la valeur* $y$ *lorsque* $S_1, \ldots, S_n$ *prennent les valeurs* $x_1, \ldots, x_n$ *respectivement, alors la formule*

$$IKJ_{x_1}S_1 KJ_{x_2}S_2 \ldots KJ_{x_{n-1}}S_{n-1} J_{x_n}S_n J_y \Phi(S_1, \ldots, S_n)$$

*est démontrable.*

On démontre ce lemme en appliquant, comme d'ordinaire [3], le principe de l'induction au nombre des foncteurs qui se rencontrent dans $\Phi(S_1, \ldots, S_n)$, en se servant de A 14, A 8, A 9, A 5, A 6, A 7, R 2 et du lemme 1.

La démontrabilité de toutes les tautologies s'ensuivra aussitôt des deux lemmes suivants :

LEMME 3. — *Si, lorsqu'on se sert de la notation du lemme précédent, la formule* $\Phi(S_1, \ldots, S_n)$ *prend une valeur surdésignée au moins une fois, alors elle est démontrable.*

Supposons que $\Phi(S_1, \ldots, S_n)$ prenne la valeur surdésignée $y$

lorsque $S_1, \ldots, S_n$ prennent les valeurs $x_1, \ldots, x_n$ respectivement. A force d'appliquer R 1 à A 12 et à A 13 nous déduisons la formule

$$KJ_{x_1}S_1KJ_{x_2}S_2\ldots KJ_{x_{n-1}}S_{n-1}J_{x_n}S_n.$$

En appliquant R 3 à cette formule et à la formule démontrable du lemme 2 nous déduisons la formule $\Phi(S_1, \ldots, S_n)$.

LEMME 4. — *Si, lorsqu'on se sert de la notation du Lemme 2, la formule* $\Phi(S_1, \ldots, S_n)$ *prend des valeurs désignées exclusivement, alors elle est démontrable.*

Par le lemme 2, A 11, A 7 et R 2 on peut démontrer les $m^n$ formules

$$IKJ_{x_1}S_1KJ_{x_2}S_2\ldots KJ_{x_{n-1}}S_{n-1}J_{x_n}S_n\Phi(S_1, \ldots, S_n).$$

En nous servant de A 3 et de R 2 nous déduisons alors les formules

$$IJ_iS_1IKJ_{x_2}S_2KJ_{x_3}S_3\ldots KJ_{x_{n-1}}S_{n-1}J_{x_n}S_n\Phi(S_1, \ldots, S_n) \qquad (i=1, \ldots, m)$$

pour chacun des $m^{n-1}$ $(n-1)$-tuples $(x_2, \ldots, x_n)$. En nous servant de A 10 et de R 2 nous déduisons alors les $m^{n-1}$ formules

$$IKJ_{x_2}S_2KJ_{x_3}S_3\ldots KJ_{x_{n-1}}S_{n-1}J_{x_n}S_n\Phi(S_1, \ldots, S_n).$$

En appliquant encore $n-1$ fois le procédé ci-dessus nous déduisons $\Phi(S_1, \ldots, S_n)$.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) *J. Symbol. Log.*, 17, 1952, p. 161.

(2) *Many-valued Logics* (Amsterdam, 1952), p. 25. En écrivant l'argument d'un foncteur J, on omet toujours les parenthèses.

(3) *Voir*, par exemple, *Many-valued Logics*, p. 37.

TOPOLOGIE. — *L'obstruction à la construction d'une section d'un fibré au sens de Kan.* Note (*) de M. **Michel Zisman**, présentée par M. Joseph Pérès.

Suite de (4), une généralisation du théorème d'Eilenberg-Zilber utilisée dans cette théorie fait l'objet du début de cette Note.

1.0. Soit $(\mathcal{A}, \mathcal{M})$ une catégorie avec modèles et dégénérateurs [*cf.* (1)] et G un système local (contravariant) i. e. un foncteur contravariant $\mathcal{M} \to \mathcal{G}'$ tel que $G(u)$ soit un isomorphisme si $u : M \to N \in \mathcal{M}$ est non dégénéré. On peut alors « transposer » les résultats et définitions des paragraphes 1.4-2.17 de (1) en remplaçant $\otimes$ par Hom et sommes directes par produits directs. En particulier, si K est un foncteur covariant $\mathcal{A} \to d\mathcal{G}_*$, on définit un foncteur Hom $(K, G) : \mathcal{A} \cdot\to d\mathcal{G}^{*}\cdot$ analogue au foncteur $K \star G$ de (1). Soit B un objet de $\mathcal{A}$. La catégorie $(\mathcal{A}_B, \mathcal{M}_B)$ est la catégorie dont les objets sont les paires $(A, f)$ où $f : A \to B \in \mathcal{A}$ et les morphismes des quintuples $(A, A', f, f', g) : (A, f) \to (A', f')$ tels que $g : A \to A' \in \mathcal{A}$ et $f' \circ g = f$. $(A, f) \in \mathcal{M}_B$ si $A \in \mathcal{M}$. Un foncteur $K : \mathcal{A} \to \mathcal{B}$ induit un foncteur $K_B : \mathcal{A}_B \to \mathcal{B}$ en posant $K_B(A, f) = K(A)$, $K_B(A, A', f, f', g) = K(g)$. On notera simplement B l'objet $(B, id.) \in \mathcal{A}_B$.

1.1. Soit maintenant $(\mathcal{C}, \mathcal{M})$ la catégorie avec modèles et dégénérateurs des complexes et applications c. s. s. [*cf.* (3)] et désignons par $(\mathcal{C}^p, \mathcal{M}^p)$ la catégorie dont les objets (resp. morphismes) sont les suites de $p$ objets (resp. morphismes) de $\mathcal{C}$. On considère les deux foncteurs $\mathcal{C}^p \to d\mathcal{G}_*$ définis par

$$K(A_1, \ldots, A_p) = C(A_1) \otimes \ldots \otimes C(A_p); \qquad K(f_1, \ldots, f_p) = C(f_1) \otimes \ldots \otimes C(f_p);$$
$$L(A_1, \ldots, A_p) = C(A_1 \times \ldots \times A_p); \qquad L(f_1, \ldots, f_p) = C(f_1 \times \ldots \times f_p);$$

où $(A_1, \ldots, A_p)$ est un objet et $(f_1, \ldots, f_p)$ un morphisme de $\mathcal{C}^p$.

Théorème 1.2. — *Soit* G *un système local* : $\mathcal{M}^p \to \mathcal{G}'$. *Les deux foncteurs* H* Hom (K, G) *et* H* Hom (L, G) *sont naturellement équivalents.*

Corollaire 1.3. — *Soit* G *un système local* $\mathcal{M}^p_B \to \mathcal{G}'$ *où* B *est un objet de* $\mathcal{A}^p$. *Les deux foncteurs* H* Hom $(K_B, G)$ *et* H* Hom $(L_B, G)$ *sont naturellement équivalents.*

*Remarque.* — Dans le cas $p = 2$, les deux opérateurs $\Delta$ et $f$ de (2) peuvent être transposés en $\Delta^*$ et $f^*$ et ces opérateurs induisent l'isomorphisme donné par (1.2) ou (1.3).

2. *La cochaîne différence.* — Soient $p : E \to B$ un fibré [*cf.* (4) pour les notations] $g_0$ et $g_1$ deux sections sur $B^n$, $k : I \times B^{n-1} \to E$ une homotopie entre $g_0 \mid B^{n-1}$ et $g_1 \mid B^{n-1}$ indépendante de I sur les fibres (cette dernière propriété sera toujours sous-entendue pour toutes les homotopies entre sections). Soient $\tilde{k}$ une homotopie $I \times B^n \to E$ qui prolonge $k$ et $g_0$, et

$h : (I \times B)^n \to I \times E$ la section du fibré $id \times p : I \times E \to I \times B$ définie par $h(\alpha, b) = (\alpha, \tilde{k}(\alpha, b))$ $(\alpha \in I, b \in B, \alpha \neq d_0 \delta^1)$, $h(s_0^n d_0 \delta^1, b) = (s_0^n d_0 \delta^1, g_1(b))$. Si $(\alpha, b) \in (I \times B)^{n+1}$ est de la forme $(s_n \ldots \hat{s}_i \ldots s_0 \delta^1, s_i b)$ avec $i > 0$, on pose encore $h(\alpha, b) = (\alpha, \tilde{k}(\alpha, b))$.

Les systèmes locaux $\mathcal{F}_n(g_\varepsilon)$, $\mathcal{F}_n(h)$ $(\varepsilon = 0, 1)$ induisent des systèmes, locaux au sens de (1-0) (notés par les mêmes symboles) : $\mathcal{M}_B \to \mathcal{G}'$ et $\mathcal{M}^2_{I,B} \to \mathcal{G}'$. On peut alors définir :

*une application canonique* $\lambda$ :

$$\mathrm{Hom}^{m+1}(K_{I,B}, \mathcal{F}_n(h))\,((I, B), (d_1\delta^1 \cup d_1, \delta^1, B)) \to \mathrm{Hom}^m(C_B, \mathcal{F}_n(g_0))\,(B) = C^n(B, \mathcal{F}_n(g_0))$$

qui commute aux opérateurs cobords et induit un isomorphisme en cohomologie $(m = 0, 1 \ldots)$;

*trois transformations naturelles* $\psi_\varepsilon : \mathbf{Z} \otimes \mathcal{F}_n(g_\varepsilon) \to \mathcal{F}_n(h)$, $\mathbf{Z}$ désignant le système local constant $\mathcal{M}_I \to Z$ (anneau des entiers) et $\tau : \mathcal{F}_n(g_1) \to \mathcal{F}_n(g_0)$, qui ne dépendent que de $k \mid I \times B^1$. Notons enfin $\mu_\varepsilon$ la $o$-cochaîne de I telle que $\mu_\varepsilon(d_{1-\varepsilon}\delta^1) = 1$, $\mu_\varepsilon(d_\varepsilon \delta^1) = 0$.

*Définition* 2.1. — On appelle cochaîne différence la cochaîne

$$d(f_0, f_1; \tilde{k}) = (-1)^{n+1} \lambda(\Delta^* c^{n+1}(h) - \Psi_0(\mu_0 \otimes c^{n+1}(g_0)) - \Psi_1(\mu_1 \otimes c^{n+1}(g_1))).$$

PROPOSITION 2.2 : $\delta d(g_0, g_1; \tilde{k}) = c^{n+1}(g_0) - \tau c^{n+1}(g_1)$.

PROPOSITION 2.3 : $d(g_0, g_1; \tilde{k}) = 0$ *si et seulement si* $\tilde{k}$ *est prolongeable à* $I \times B^n$.

PROPOSITION 2.4 : $d(g_0, g_1; \tilde{k})$ *ne dépend que de* $k$ (et non du prolongement $\tilde{k}$).

On note donc la cochaine différence $d(g_0, g_1; k)$, en utilisant les résultats précédents, on retrouve tous les résultats de la théorie de l'obstruction dans le cas classique. En particulier :

THÉORÈME 2.5. — *Soit g une section sur* $B^n$. *Il existe une section* $g'$ *sur* $B^n$ *égale à g sur* $B^{n-1}$ *et prolongeable à* $B^{n+1}$ *si et seulement si* $C^{n+1}(g)$ *est un cobord.*

THÉORÈME 2.6. — *Soient* $g_0$, $g_1$ *deux sections sur* B *et k une homotopie* $I \times B^{n-1} \to E$ *entre* $g_0$ *et* $g_1$. *Il existe une homotopie* $k'$ *sur* $I \times B^{n-1}$ *égale à k sur* $I \times B^{n-2}$ *et prolongeable à* $I \times B^n$ *si et seulement si* $d(g_0, g_1; k)$ *est un cobord* [conséquence immédiate de (1.3) et (2.5)].

THÉORÈME 2.7. — *La première obstruction est une image par transgression de l'opposé de la classe fondamentale de la cohomologie de la fibre.*

*Remarque.* — On a supposé $n > 1$. Le cas $n = 0$ est évident, le cas $n = 1$ légèrement différent si $\pi_1(F)$ n'est pas abélien.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) J. C. MOORE et V. K. A. M. GUGENHEIM, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 85, 1957, p. 206.

(2) *Séminaire H. Cartan*, 7e année 1954-1955, exposé 12.

(3) M. ZISMAN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 762.

(4) M. ZISMAN, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 646.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Détermination de la suite spectrale d'un espace fibré.* Note (*) de M. **Weishu Shih**, présentée par M. Jean Leray.

Sans faire intervenir le support E de la fibration, on détermine la suite spectrale de cette fibration en fonction uniquement de $H_*(B)$, $H_*(F)$ et de la classe des applications de la base dans le classifiant du groupe structural du fibré qui définit ce fibré.

Le problème de la détermination de la suite spectrale d'un espace fibré E de base B de fibre F et de groupe structural G, revient à exprimer les termes $E^m_{p,q}$ de la suite spectrale et les différentielles $d_m$ en fonction de $H_*(B)$, $H_*(F)$ et de certains invariants de la fibration qui ne fait intervenir que B, F et G. Le problème a été ramené par Leray [1], [3] à la détermination d'une suite de complexes bigradués $(E_m, d_m)$ possédant la propriété : $E_{m+1} = H(E_m)$. Leray a déterminé explicitement $(E_0, d_0)$, $(E_1, d_1)$ et le module $E_2$. Ici nous allons déterminer tous les complexes $(E_m, d_m)$ en introduisant une suite d'applications $\partial_m = f_m \cap$ qui généralisent les $d_0, d_1$, en se servant de la fonction tordante [2] $f$ du fibré qui peut s'interpréter comme une obstruction globale du fibré principal associé à E. Et puis on va construire explicitement les fonctions de $f_m \cap$, $H_*(B)$ et $H_*(F)$ qui donnent les termes $E^m_{p,q}$ et $d_m$, ce qui résout le problème.

Désignons par C (B), C (G) respectivement la coalgèbre et l'algèbre des chaînes de B, et de G à coefficients dans un anneau A, C (F) le module des chaînes à coefficients dans un A-module. Une fonction tordante $f$ définit un homomorphisme qu'on désigne encore par $f = \prod_{m=1} f_m$ de C (B) dans C (G), $f_m : C_m(B) \to C_{m-1}(G)$. Alors on définit les $f_m \cap$ comme la cap-produit classique

$$f_0 \cap = d_F \otimes 1,$$
$$f_m \cap : \quad C(F) \otimes C(B) \to C(F) \otimes C(B) \otimes C(B) \to C(F) \otimes C(G) \otimes C(B)$$
$$\to C(F) \otimes C(B) \qquad \text{pour} \quad m \geq 1.$$

Ceci étant, on va utiliser uniquement $f_m \cap$ pour construire deux sortes de sous-modules de $H_*(B, H_*(F))$ (homologie à coefficients locaux).

D'abord le $D^{p,q}_m$ est le sous-module de $H_p(B, H_q(F))$ formé des éléments $\alpha$ tels qu'il existe une suite

$$a_0, \quad a_1, \quad \ldots, \quad a_{m-1}, \qquad \text{où} \quad a_i \in C_{q+i}(F) \otimes C_{p-i}(B),$$

telle que

$$f_{m-i} \cap a_0 + f_{m-i-1} \cap a_1 + \ldots + f_0 \cap a_{m-i} = 0 \qquad \text{pour tout } i \qquad (1 \leq i \leq m),$$

et que la classe de $a_0$ dans $H_p(B, H_q(F))$ soit précisément $\alpha$.

Ensuite $R^{p,q}_m$ est le sous-module de $H_p(B, H_q(F))$ contenu dans $D^{p,q}_m$ et

composé des éléments $\beta$ tels qu'il existe une suite

$$b_0,\quad b_1,\quad \ldots,\quad b_{m-2},\qquad \text{où}\quad b_i\in C_{q-m+i+2}(F)\otimes C_{p+m-i-1}(B),$$

telle que

$$f_{m-i}\cap b_0+f_{m-i-1}\cap b_1+\ldots+f_0\cap b_{m-i}=0\qquad \text{pour tout } i\qquad (2\leqq i\leqq m),$$

et que la classe dans $H_p(B, H_q(F))$ de l'élément

$$f_{m-1}\cap b_0+f_{m-2}\cap b_1+\ldots+f_1\cap b_{m-2}$$

soit égale à $\beta$.

Ces deux sous-modules $D_m^{p,q}$, $R_m^{p,q}$ ne dépendent que de la classe d'équivalence du fibré. Ils se déterminent comme on vient de le voir uniquement à l'aide des opérations $f_m\cap$ et des modules $H_*(B, H_*(F))$. Ainsi le théorème suivant résout le problème de la détermination de la suite spectrale.

THÉORÈME. — *Le terme* $E_{p,q}^m$ *de la suite spectrale du fibré est canoniquement isomorphe à* $D_m^{p,q}/R_m^{p,q}$ :

$$E_{p,q}^m\cong D_m^{p,q}/R_m^{p,q}.$$

*L'opérateur* $d_m$ *est défini de la façon suivante :* $d_m x$ *est égale à la classe dans* $D_m^{p-m,q+m-1}/R_m^{p-m,q+m-1}$ *de l'élément*

$$f_m\cap a_0+f_{m-1}\cap a_1+\ldots+f_1\cap a_{m-1},$$

*où* $a_0, \ldots, a_{m-1}$ *est une suite associée à un élément* $y$ *de* $H_p(B, H_q(F))$ *représentant de* $x\in D_m^{p,q}/R_m^{p,q}$.

En particulier, si le fibré sur B admet comme restriction sur le $(k-1)^{\text{ième}}$ squelette un fibré trivial on peut prendre $f_i=e$ $(1\leqq i\leqq k-1)$, donc $f_i\cap=0$ pour $2\leqq i\leqq k-1$ et $f_k$ détermine la classe fondamentale $f_k^*\in H^k(B, H_{k-1}(G))$. Ainsi on retrouve le théorème de Hurewicz-Fadell ([3]). Sous cette hypothèse, le $d_{k+1}$ est simple; en effet, si $d_k\alpha=0$, alors $f_k\cap a\in I_m f_1\cap+I_m f_0\cap$ où $a$ est un représentant de $\alpha$, donc il existe $b$, $c$ tels que

$$f_k\cap a+f_1\cap c+f_0\cap b=0.$$

Alors

$$d_{k+1}\{\alpha\}=\{f_{k+1}\cap a+f_1\cap b\}.$$

*Remarque.* — La diagonale $\Delta$ sera précisée plus tard et le cas cohomologique sera traité de la même manière. On a aussi le même résultat pour un fibré de Kan-Serre ([1]).

(*) Séance du 25 janvier 1960.


([1]) M. G. BARRATT, V. K. A. M. GRUGENHEIN et J. C. MOORE, *Amer. J. Math.*, juillet 1959.

([2]) H. CARTAN, Séminaire 1956-1957.

([3]) E. FADELL et W. HUREWICZ, *Ann. Math.*, 68, n° 2, 1958.

([4]) J. LERAY, *J. Math. Pures Appl.*, 29, 1950.

([5]) J.-P. SERRE, *Ann. Math.*, 54, n° 3, 1951.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les systèmes d'équations différentielles linéaires à argument retardé.* Note de M. **Aristide Halanay**, présentée par M. Paul Montel.

On prouve que, si un système linéaire à coefficients périodiques n'admet aucune solution périodique, il ne peut avoir aucune solution bornée.

Pour les systèmes linéaires d'équations différentielles ordinaires à coefficients périodiques, il est bien connu que, dans le cas de la résonance, s'il n'y a pas de solutions périodiques, toutes les solutions sont non bornées.

Le but de cette Note est de prouver la même proposition pour les systèmes d'équations différentielles à argument retardé.

Théorème. — *Soit le système*

$$\dot{x}(t) = A(t)\,x(t) + B(t)\,x(t-\tau) + f(t)$$

*où* $A(t)$, $B(t)$, $f(t)$ *sont périodiques en* $t$ *de même période* $\omega > \tau$. *Si le système admet une solution bornée, il admet aussi une solution périodique.*

*Démonstration.* — On sait [1] que la solution générale du système est de la forme

$$x(t;\varphi) = z(t;\varphi) + \int_0^t Y(\sigma, t)\,f(\sigma)\,d\sigma,$$

où $z(t;\varphi)$ est la solution générale du système homogène associé. La condition pour que la solution soit périodique est $(I - U)\varphi = \psi$, où $\psi = \int_0^{\omega+s} Y(\sigma, \omega + s)\,f(\sigma)\,d\sigma$, $U\varphi = z(\omega + s;\varphi)$ et $U$ est un opérateur complètement continu (compact), défini dans l'espace $\mathfrak{X}$ des fonctions continues données sur $[-\tau, 0]$. Si le système n'admet pas de solutions périodiques, $\psi$ n'appartient pas à l'espace $(I - U)\mathfrak{X}$. Mais, l'opérateur $U$ est compact et alors $(I - U)\mathfrak{X}$ est fermé. Il en résulte que la distance de $\psi$ à $(I - U)\mathfrak{X}$ n'est pas nulle et alors il existe une fonctionnelle linéaire $y$, qui est nulle sur $(I - U)\mathfrak{X}$ et égale à 1 sur $\psi$.

Pour tout $\varphi \in \mathfrak{X}$, on a

$$0 = y[(I - U)\varphi] = y[\varphi - U\varphi] = y[\varphi] - y(U\varphi] \qquad \text{donc} \quad y[U\varphi] = y[\varphi].$$

De la relation $x(\omega + s;\varphi) = U\varphi + \psi$ il en résulte que

$$y[x(\omega + s;\varphi)] = y[U\varphi] + y[\psi) = y[\varphi] + y[\psi].$$

On a

$$x(t + n\omega;\varphi) = z(t;\, x(n\omega + s;\varphi)) + \int_0^t Y(\sigma;\, t)\,f(\sigma)\,d\sigma.$$

En effet, dans le second membre, on a la solution du système qui coïncide sur $[-\tau, 0]$ avec $x(n\omega + s;\varphi)$; mais, dans le premier membre, on a également une solution qui coïncide sur $[-\tau, 0]$ avec $x(n\omega + s;\varphi)$.

On en déduit que

$$x((n+1)\omega+s;\ \varphi)=\mathrm{U}x(n\omega+s;\ \varphi)+\psi.$$

On peut maintenant établir par induction que

$$y[x(n\omega+s;\ \varphi)]=y[\varphi]+ny[\psi].$$

La relation est vraie pour $n=1$. Supposons qu'elle soit vraie pour $n=k$. On a

$$x((k+1)\omega+s;\ \varphi)=\mathrm{U}x(k\omega+s;\ \varphi)+\psi,$$

donc

$$\begin{aligned} y[x((k+1)\omega+s;\ \varphi)]&=y[\mathrm{U}x(k\omega+s;\ \varphi)]+y[\psi]=y[x(k\omega+s;\ \varphi)]+y[\psi]\\ &=y[\varphi]+ky[\psi]+y[\psi]=y[\varphi]+(k+1)y[\psi]. \end{aligned}$$

De cette relation, on déduit que $y[x(n\omega+s;\ \varphi)]$ est non bornée et par conséquent la solution $x(t;\ \varphi)$ ne peut être bornée.

Nous avons ainsi prouvé que si le système n'admet pas de solutions périodiques il ne peut avoir des solutions bornées.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

([1]) A. Halanay, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2708.

(*Institut de Mathématique de l'Académie de Bucarest.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'équation de convolution* $\mu = \mu \star \sigma$.
Note de MM. **Gustave Choquet** et **Jacques Deny**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Détermination des mesures $\mu \geqq 0$ satisfaisant à l'équation proposée, où $\sigma$ est une mesure $\geqq 0$ donnée sur un groupe abélien localement compact G; les solutions apparaissent essentiellement comme transformées de Laplace de mesures $\geqq 0$ convenables.

On veut résoudre l'équation de convolution

$$\mu = \mu \star \sigma \qquad (\sigma \text{ mesure} \geqq 0 \text{ donnée}). \tag{1}$$

1. Dans une première partie, nous utiliserons une méthode simple, indépendante de la méthode générale de 2, pour déterminer toutes les solutions $\mu$ *bornées*, i. e. telles que les régularisées $\mu \star \varphi$ ($\varphi$ continue $\geqq 0$ à support compact) soient des fonctions bornées. On peut montrer aisément que si $\int d\sigma \neq 1$, l'équation (1) n'a pas de solution bornée $\geqq 0$ autre que 0; nous supposerons donc $\int d\sigma = 1$ et nous chercherons toutes les solutions bornées, pas nécessairement $\geqq 0$.

Théorème 1. — *Si* $\int d\sigma = 1$, *les solutions bornées (mesures ou distributions) de l'équation* (1) *ne sont autres que les distributions bornées périodiques dont le groupe des périodes contient le support* $S_\sigma$ *de* $\sigma$ [1].

*Démonstration.* — Dans un sens le théorème est évident. Inversement pour montrer que toute solution $\mu$ bornée est périodique, on se ramène par régularisation au cas où $\mu$ est une fonction $f$ bornée uniformément continue sur G, et l'on peut supposer G dénombrable à l'infini.

Soit donc $a \in S_\sigma$; posons $g(x) = f(x) - f(x-a)$; la fonction $g$ est une solution bornée uniformément continue. Posons $2\alpha = \sup_{x\in G} g(x)$ et considérons une suite de points $x_n \in G$ telle que $g(x_n)$ tende vers $2\alpha$. Les translatées $g_n$ définies par $g_n(x) = g(x + x_n)$ étant également continues, on peut en extraire une suite partielle convergeant uniformément sur tout compact vers une solution $g_0$ continue, bornée (majorée par $2\alpha$), telle que

$$2\alpha = g_0(0) = \int g_0(-t)\, d\sigma(t),$$

donc telle que $g_0(x) = 2\alpha$ en tout point $x$ du symétrique de $S_\sigma$ par rapport à l'origine O, donc du semi-groupe engendré par ce symétrique.

Comme on a choisi $a \in S$, on voit que, pour tout entier naturel $p$, il existe une translatée $g_n$ telle que $g_n(-ka) > \alpha$ pour $k = 1, 2, \ldots, p$, donc un point $x \in G$ tel que $f(x-ka) - f(x-(k+1)a) = g(x-ka) > \alpha$ pour ces valeurs de $k$; on en déduit $f(x-a) - f(x-(p+1)a) > p\alpha$,

ce qui d'après l'hypothèse que $f$ est bornée, entraîne $\alpha \leq 0$, d'où $g \leq 0$; pour une raison analogue, on a $g \geq 0$, d'où $f(x - a) = f(x)$ pour tout $x \in G$, d'où le théorème.

*Exemple.* — $G = R^n$ $(n \geq 2)$, $\sigma$ = distribution homogène de la masse $+1$ sur *une* sphère de centre O; toute solution bornée de (1) est une constante (extension d'un résultat bien connu concernant les fonctions harmoniques).

2. *Définitions et notations.* — La mesure $\sigma \geq 0$ donnée est maintenant quelconque (de masse totale finie ou non si G n'est pas compact); on notera $G(\sigma)$ le sous-groupe fermé engendré par son support $S_\sigma$.

On dira qu'une mesure $\mu \geq 0$ est *$\sigma$-harmonique* (resp. *$\sigma$-surharmonique*) si c'est une solution de l'équation (1) (resp. si $\mu \star \sigma \leq \mu$).

L'ensemble $\mathcal{S}$ des mesures $\sigma$-surharmoniques $\geq 0$ est un cône convexe saillant faiblement fermé (c'est évident). L'ensemble $\mathcal{H}$ des mesures $\sigma$-harmoniques $\geq 0$ est un cône convexe saillant; évidemment $\mathcal{H}$ est faiblement fermé si $S_\sigma$ est compact; une conséquence importante du théorème 3 sera qu'il en est encore ainsi dans le cas général. On peut montrer d'une façon élémentaire que les cônes $\mathcal{S}$ et $\mathcal{H}$ sont *réticulés.*

On appelle *exponentielle* sur un sous-groupe fermé $G'$ toute fonction réelle continue $f \neq 0$ telle que $f(x + y) = f(x)f(y)$ quels que soient $x$ et $y \in G'$; une telle fonction peut toujours être prolongée en une exponentielle sur G. Soit $f$ une exponentielle sur G, et $\varpi$ la mesure de Haar d'un sous-groupe fermé contenant $S_\sigma$; pour que $f\varpi$ soit $\sigma$-harmonique, il faut et il suffit qu'on ait $\int f^{-1}(x)\, d\sigma(x) = 1$ (condition indépendante du sous-groupe choisi); une telle exponentielle sera dite $\sigma$-harmonique.

Pour toute mesure $\tau \geq 0$ telle que la série $\delta + \tau + \tau^2 + \ldots$ converge, on notera $K_\tau$ la somme de cette série; cela suppose en particulier que pour tout entier $p > 0$ la mesure $\tau^p$ (convolution de $p$ mesures identiques à $\tau$) existe.

Lemme 1. — *Si $\mathcal{S}$ contient une mesure $\mu \neq 0$, $K_{t\sigma}$ existe quel que soit le nombre réel $t$, $0 \leq t < 1$; si en outre il existe une telle $\mu$ non $\sigma$-harmonique, $K_\sigma$ existe.*

La démonstration est élémentaire :

Corollaire. — *Si $K_\sigma$ n'existe pas, en particulier si $\sigma^p$ n'est pas définie pour tout $p > 0$, $\mathcal{H} = \mathcal{S}$ est fermé.*

Théorème 2. — *Les éléments extrémaux du cône $\mathcal{S}$ sont, d'une part les mesures proportionnelles aux translatées de $K_\sigma$ (si $K_\sigma$ existe), d'autre part les mesures proportionnelles au produit d'une exponentielle $\sigma$-harmonique par une translatée de la mesure de Haar de $G(\sigma)$.*

*Principe de la démonstration.* — Si $K_\sigma$ existe, toute $\mu \in \mathcal{S}$ s'écrit d'une façon et d'une seule $\mu = K_\sigma \star \lambda + \nu$, où $\lambda$ est une mesure $\geq 0$ et $\nu \in \mathcal{H}$ [2]; donc si $\mu \notin \mathcal{H}$ est extrémale, elle est de la forme $\mu = K \star \lambda$, où $\lambda$ est une masse ponctuelle $> 0$, et la réciproque est aisée. Si, d'autre part, $\mu \in \mathcal{H}$ est extrémale, elle est $t\sigma$-surharmonique, et c'est même un $K_{t\sigma}$-potentiel

(*voir* lemme 1); la théorie du balayage pour le noyau $K_{t\sigma}$ permet d'établir, pour tout point $a \in S_\sigma$, l'existence d'un nombre $f(a) > 0$ tel que la translatée de $\mu$ par $a$ soit égale à $f(a)\,\mu$; la fonction $f$ ainsi définie se prolonge en une exponentielle sur G, qui est $\sigma$-harmonique, et l'on achève aisément.

LEMME 2. — *Soit* X *un espace localement compact à base dénombrable; soit* C *un cône convexe faiblement fermé de mesures positives sur* X; *soit* $\mathcal{E}$ *l'ensemble des génératrices extrémales de* C (*on considère* $\mathcal{E}$ *comme une partie de l'espace projectif associé à* C). *Tout point de* C *admet au moins une représentation intégrale par une mesure vectorielle adaptée portée par* $\mathcal{E}$; *cette mesure est unique si* C *est réticulé* ([3]).

THÉORÈME 3. — *Les solutions de* (1) *sont les mesures* $\mu$ *de la forme*

$$\mu = \int f \varpi_a \, d\nu(f, a)$$

*où* $\nu$ *est une mesure* $\geq 0$ *sur l'espace* $E \times (G/G(\sigma))$, E *est l'ensemble des exponentielles* $\sigma$*-harmoniques sur* $G(\sigma)$, *et* $\varpi_a$ *désigne la translatée de la mesure de Haar* $\varpi$ *de* $G(\sigma)$ *par un représentant de la classe* $a \in G/G(\sigma)$.

*Lorsque* $G = G(\sigma)$ *ces mesures sont donc les « fonctions »* h *de la forme*

$$h(x) = \int f(x)\, d\nu(f),$$

*où* $\nu$ *est une mesure positive portée par l'ensemble* E *des exponentielles harmoniques, autrement dit ce sont les transformées de Laplace des mesures* $\geq 0$ *portées par* E.

C'est une conséquence du théorème 2 et du lemme 2; il en résulte que le cône $\mathcal{H}$ est faiblement fermé; pour que ce cône soit à base compacte, il faut et il suffit que l'ensemble des exponentielles harmoniques soit compact.

*Cas* $G = R^n$. — L'ensemble des exponentielles harmoniques est homéomorphe à l'ensemble E des points $a \in R^n$ tels que $\int \exp(-a.x)\, d\sigma(x) = 1$; c'est la frontière (analytique) d'un convexe de $R^n$; il est donc localement compact; lorsque O appartient à l'intérieur de l'enveloppe de $S_\sigma$, E est compact; sinon E n'est pas compact s'il contient plus d'un point.

(1) M. C. Herz nous a signalé que ce résultat pouvait se déduire d'un théorème d'Analyse harmonique de H. Reiter (*Acta Math.*, 96, 1956, p. 253-263; th. 2); la démonstration que nous donnons est directe et très élémentaire.

(2) Décomposition de Riesz dans la théorie du potentiel par rapport au « noyau élémentaire » $K_\sigma$; *voir* J. DENY, *Ann. Inst. Fourier*, 3, 1951, p. 73-101.

(3) La mesure vectorielle $e \to m(e)$ à valeurs dans C est dite *adaptée* si, pour tout borélien $e \subset \mathcal{E}$, $m(e)$ appartient à l'enveloppe convexe fermée du cône de base abstraite $e$; le lemme 2 est un cas particulier d'un théorème de représentation intégrale pour certains cônes convexes sans base affine compacte (G. CHOQUET, sous presse).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le support de la solution d'un problème de Cauchy.* Note (*) de M. **Martin Zerner**, présentée par M. Jean Leray.

Pour des équations hyperboliques à coefficients constants et des données de Cauchy à support compact, on construit une borne inférieure de la projection du support de la solution parallèlement à tout $(n-2)$-plan spatial.

X et $\Xi$ sont deux espaces vectoriels réels à $n$ dimensions en dualité $(n \geqq 3)$. $P = x + P_0$ où $x$ est un vecteur et $P_0$ un sous-espace vectoriel à $p$ dimensions de X sera appelé un $p$-plan. Nous dirons que $\xi \in \Xi$ est perpendiculaire à P s'il est orthogonal à $P_0$. $a$ est un polynome à $n$ indéterminées de degré $m$, $h$ sa partie principale. V $(a)$ et V $(h)$ seront les variétés des zéros de $a(\xi)$ et $h(\xi)$ dans $\Xi$. Nous dirons que $a$ est complet s'il ne peut pas s'exprimer à l'aide de moins de $n$ formes linéaires réelles.

$\xi \in \Xi$ sera dit caractéristique si $h(\xi) = 0$. Un hyperplan de X sera dit caractéristique s'il est perpendiculaire à un vecteur caractéristique. Nous dirons, avec Gårding, que $a$ est hyperbolique en $\xi$ si $\xi$ n'est pas caractéristique et si, de plus, il existe un nombre réel $t_0$ tel que $a(t\xi + i\eta) \neq 0$ pour tout $t > t_0$ et tout $\eta \in \Xi$. Nous dirons qu'un hyperplan est spatial s'il est perpendiculaire à un vecteur $\xi$ tel que $a$ soit hyperbolique en $\xi$ et qu'un $p$-plan est spatial s'il est contenu dans un hyperplan spatial.

Nous supposerons que $a$ satisfait aux trois hypothèses suivantes :

(1) $a$ est irréductible et complet;

(2) $a$ est hyperbolique (c'est-à-dire qu'il existe un vecteur $\xi$ tel que $a$ soit hyperbolique en $\xi$);

(3) La variété des points singuliers de V $(h)$ est de dimension au plus égale à $n-3$.

Dans ces conditions l'ensemble $\Gamma$ des vecteurs $\xi$ tels que $a$ soit hyperbolique en $\xi$ est la réunion de deux cônes convexes ouverts opposés $\Gamma_+$ et $\Gamma_-$ (1). Ces vecteurs sont aussi tous ceux pour lesquels $h$ est hyperbolique.

C $(a)$ sera le cône convexe fermé de X défini par la relation

$$C(a) = \{x;\ \forall \xi,\ \xi \in \Gamma_+ \Rightarrow \langle \xi, x \rangle \leqq 0\}.$$

Une condition nécessaire et suffisante pour qu'un hyperplan soit spatial est que son intersection avec C $(a)$ soit compacte.

$u$, $v$ étant des distributions sur X on notera S $(u)$, S $(v)$ leur support. Supposons S $(v)$ compact et connexe E $(v)$ sera l'émission de S $(v)$ :

$$E(v) = \{x;\ \exists y,\ y \in S(v),\ x - y \in C(a)\}.$$

I $(v)$ sera la partie de E $(v)$ dans laquelle $x - y$ ne rencontre pas la frontière $\dot{C}$ de C $(a)$, ou, ce qui est équivalent :

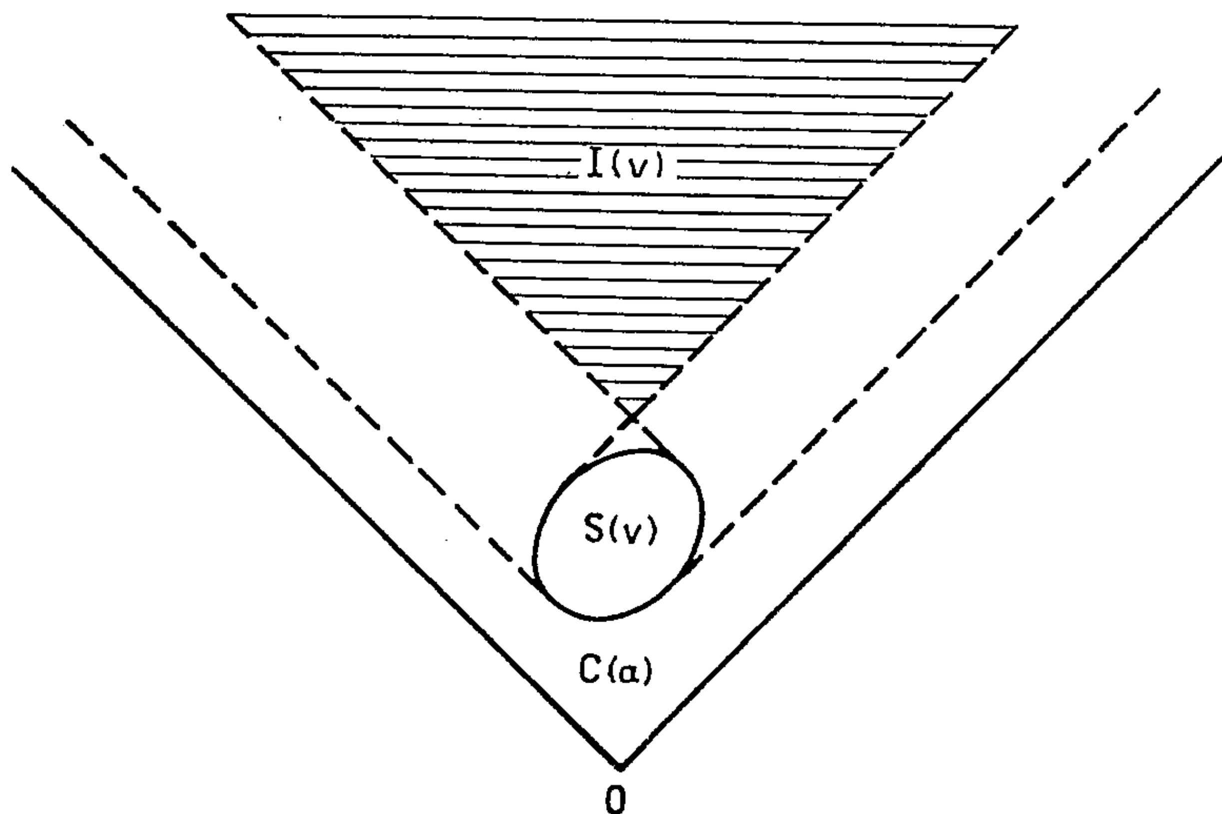
$$I(v) = \{x;\ \forall y,\ y \in S(v) \Rightarrow x - y \in \mathring{C}(a)\}.$$

D'après l'étude de L. Gårding (1), il existe alors une distribution $u$ unique telle que

$$a\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)u = v \quad \text{et} \quad S(u) \subset E(v).$$

*Si le support de u n'est pas compact, sa projection parallèlement à tout* $(n-2)$-*plan spatial contient la projection de* I $(v)$. [En d'autres termes, tout $(n-2)$-plan spatial qui rencontre I $(v)$ rencontre aussi le support de $u$.]

Pour le démontrer, on considère un $(n-2)$-plan spatial P qui rencontre I $(v)$ et l'on fait pivoter un hyperplan H autour de P. Lorsque H n'est pas spatial, un et un seul des demi-hyperplans limités par P dans H




rencontre E $(v)$ selon un compact, appelons-le $\overline{H}$. On peut trouver deux positions $H_1$ et $H_2$ de H ayant les deux propriétés suivantes :

$H_1$ n'est ni spatial ni caractéristique, de même $H_2$;

S $(v)$ est contenu dans l'intérieur du dièdre convexe, limité par $\overline{H}_1$ et $\overline{H}_2$.

On peut alors appliquer un théorème de F. John (2) sous la forme suivante :

Soient $a$ un polynome irréductible, H un hyperplan qui ne soit ni caractéristique, ni spatial pour la partie principale de $a$, $u$ une distribution définie sur un voisinage de H où elle vérifie

$$a\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)u = 0.$$

Alors $S(u) \cap H$ n'a pas de composante connexe compacte.

Il en résulte que si S $(u)$ ne rencontre pas P, il ne rencontre ni $\overline{H}_1$ ni $\overline{H}_2$ et, par suite, il est contenu dans le convexe limité par $\overline{H}_1$ et $\overline{H}_2$, lequel coupe E $(v)$ selon un compact.

Rappelons que, d'après le théorème des supports (3), lorsque S $(u)$ est

compact, il est contenu dans l'enveloppe convexe de $S(\nu)$, dans certains cas, la théorie de l'émission en donne une limite plus précise.

Lorsque l'hypothèse (3) n'est pas vérifiée, il peut y avoir dans $\Xi$ plusieurs cônes formés de vecteurs $\xi$ tels que $h$ soit hyperbolique en $\xi$ sans que $a$ le soit forcément. En prenant des précautions dans la définition des $p$-plans spatiaux et des ensembles $E(\nu)$, $I(\nu)$, on peut remplacer l'hypothèse (3) par :

(3′) Tous les facteurs irréductibles de $h$ sont complets.

La démonstration est un peu plus compliquée. Aucune des deux hypothèses (3), (3′) n'entraîne l'autre.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(¹) L. Gårding, *Acta Math.*, 85, 1951, p. 1 à 61 et J. Leray, *Hyperbolic differential equations*, Princeton, 1953 (ronéotypé).

(²) F. John, *Communications on pure and applied mathematics*, 10, 1957, p. 391 à 398.

(³) J. L. Lions, *Journal d'analyse mathématique de Jérusalem*, 2, 1952-1953, p. 369 à 380.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les lignes principales des fonctions non analytiques.* Note (*) de M. **Anton Bilimovitch**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Soit donnée une fonction complexe non analytique [1]

$$w = u(x, y) + iv(x, y) \qquad (i^2 = -1),$$

pourvue de dérivées partielles en $x$, $y$, continues

D'une telle fonction, on peut former, sous certaines conditions [2] pour $dz = dx + idy = \rho e^{\theta i}$, c'est-à-dire à direction donnée par $\theta$, la différentielle

$$d_\theta w = \rho(\mu e^{\theta i} + be^{-\theta i}), \qquad \text{resp. la dérivée} \quad \dot{w}_0 = \mu + be^{-2\theta i},$$

où $\mu = (1/2)[u_x + v_y + i(v_x - u_y)]$, appelée dérivée moyenne, et

$$b = \frac{1}{2}[u_x - v_y + i(v_x + u_y)].$$

L'expression $b$, nous la trouvons, par exemple, chez B. Riemann [3] dans la formule donnant l'expression de $dw/dz$, avec la condition $b = 0$ pour les fonctions analytiques. E. Picard [4], le premier, a formulé le problème sur la généralisation des fonctions analytiques. Après lui, D. Pompeiu [5], en généralisant les théorèmes intégraux de Cauchy sur les fonctions analytiques, introduit la notion, bien étudiée par M. Niculescu [6], G. Calugareanu [7], N. Teodorescu [8], de la *dérivée aréolaire*

$$\lim_{\delta \to 0} \frac{\dfrac{1}{2i}\displaystyle\int_\gamma f(z)\,dz}{\displaystyle\iint_\delta d\omega} = \frac{\partial\omega}{\partial f} = b(f)$$

de la forme identique à $b(w)$. De notre côté, par une voie différente, en partant des éléments différentiels intrinsèques (gradients) des fonctions non analytiques, nous sommes arrivé à la même expression que nous avons appelée la *mesure de déflexion* (d'« analyticité ») [1]. Enfin, plusieurs mathématiciens, surtout mathématiciens soviétiques, se servent d'une expression formelle $\partial w/\partial z = 1/2[(\partial w/\partial x) + (i\,\partial w/\partial y)] = b(w)$. De telle manière, la notion $b(w)$ est la notion fondamentale dans toutes formes d'étude des fonctions non analytiques, indépendamment de la voie par laquelle a été introduite cette notion et indépendamment de la proximité des fonctions non analytiques spéciales (les fonctions quasi-, pseudo-, presque-analytiques, fonctions analytiques généralisées, etc.) aux fonctions analytiques.

Dans cette Note, nous nous permettons d'expliquer pour une fonction non analytique une autre conception géométrique, liée à la notion $b(w)$, dont on peut connaître les dérivées partielles des fonctions $u$ et $v$.

En prenant dans le plan $z$ le cercle différentiel $dx^2 + dy^2 = \rho^2$ avec le centre $(x, y)$, nous aurons, après la transformation

$$dx = x_u du + x_v dv, \qquad dy = y_u du + y_v dv,$$

avec

$$\frac{x_u}{v_y} = \frac{x_v}{-u_y} = \frac{y_u}{-v_x} = \frac{y_v}{u_x} = \frac{1}{\delta}, \qquad \delta = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)},$$

une ellipse de centre $(u, v)$ avec l'équation

$$\mathrm{E}\, du^2 + 2\mathrm{F}\, du\, dv + \mathrm{G}\, dv^2 = \rho^2,$$

où

$$\mathrm{E} = x_u^2 + y_u^2 = \frac{v_x^2 + v_y^2}{\delta^2}, \qquad \mathrm{F} = x_u x_v - y_u y_v = -\frac{u_x v_x + u_y v_y}{\delta^2}, \qquad \mathrm{G} = x_v^2 y_v^2 = \frac{u_x^2 + u_y^2}{\delta^2}.$$

Les directions des axes principaux de telles ellipses, jouant les rôles des tangentes, déterminent, en général, en chaque point du domaine de la fonction $w$, deux lignes orthogonales avec les équations différentielles qu'on peut réunir en l'équation du second degré

$$\left(\frac{dv}{du}\right)^2 + \mathrm{H}\frac{dv}{du} - 1 = 0,$$

où

$$\mathrm{H} = \frac{\mathrm{E} - \mathrm{G}}{\mathrm{F}} = \frac{(\operatorname{grad} u)^2 - (\operatorname{grad} v)^2}{(\operatorname{grad} u, \operatorname{grad} v)} = 2\,\frac{(\vec{b}, \operatorname{grad} u) - (\vec{b}^*, \operatorname{grad} v)}{(\vec{b}, \operatorname{grad} v) + (\vec{b}^*, \operatorname{grad} u)}$$

et $\vec{b}^* = [\vec{b}, \vec{k}]$, $\vec{k}$, vecteur-unité de l'axe Oz.

On peut appeler ces lignes — *lignes principales d'une fonction non analytique.* Dans le plan $z$ à ces lignes correspondent deux lignes, de même orthogonales, nommées *lignes conductrices d'une fonction non analytique.* L'équation unique de ces deux lignes est la suivante :

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 + \frac{e - g}{f}\frac{dy}{dx} - 1 = 0, \qquad \text{où} \quad e = u_x^2 + v_x^2, \qquad f = u_x u_y + v_x v_y, \qquad g = u_y^2 + v_y^2.$$

De cette manière, on peut construire, pour une fonction non analytique, deux réseaux caractéristiques de lignes orthogonales : dans le plan $z$ le réseau des lignes conductrices et dans le plan $w$ — des lignes principales. Si la fonction non analytique $w$ dégénère en une fonction analytique $w_a$ ($b \equiv 0$), les réseaux susdits perdront leur sens exclusif unique, car à chaque réseau des lignes orthogonales dans le plan $z$, en cas d'une fonction analytique, correspond un réseau de lignes de même orthogonales dans le plan $w$.

En appliquant nos résultats, par exemple, aux fonctions quasi analytiques, qui, d'après la définition géométrique [H. Grötzsch (9), R. Caccioppoli (10), A. Pfluger (11), A. Mori (12), L. V. Ahlfors (13)] satisfont aux conditions suivantes : 1. les dérivées $u_x$, $u_y$, $v_x$, $v_y$ existent et sont continues; 2. $\mathrm{J} = u_x v_y - u_y v_x > 0$; 3. avec nos notations

$$|\mu| + |b| \leq k(|\mu| - |b|) \qquad (k \geq 1),$$

on peut imaginer les deux réseaux des lignes principales et des lignes conductrices et déterminer leur allure sous des conditions générales ou particulières données.

Pour concrétiser les notions susdites, prenons encore deux exemples élémentaires :

1. Dans le cas de la fonction « de la famille P » des fonctions para-analytiques de M. Fréchet ([14]) nous avons $w = u(x) + iv(y)$ et alors $dx^2 + dy^2 - \rho^2 = 0 \to (du^2/u_x^2) + (dv^2/v_y^2) - \rho^2 = 0$. Les deux réseaux consistent en deux systèmes de droites parallèles aux axes des coordonnées correspondantes.

2. Si la fonction $w$ a la forme linéaire $w = a_1x + b_1y + i(a_2x + b_2y)$ les systèmes des lignes principales et des lignes conductrices se présentent de nouveau comme des droites parallèles, mais leurs coefficients angulaires constants sont différents.

(1) A. Bilimovitch, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 694; 247, 1958, p. 1954.
(2) M. Fréchet, *Nouv. Ann. Math.*, 4e série, 12, 1912, p. 385-403 et 433-449; 16, 1919, p. 215-219.
(3) B. Riemann, *Werke I*, traduction russe, p. 50.
(4) E. Picard, *Comptes rendus*, 112, 1891, p. 1399.
(5) D. Pompeiu, *Rend. d. Circolo mat. Palermo.*, 33, 1912; 35, 1913.
(6) M. Niculescu, *Thèse*, Paris, 1928.
( ) G. Calugareanu, *Thèse*, Paris, 1928.
(8) N. Teodorescu, *Thèse*, Paris, 1931.
(9) H. Grötzsch, *Leipz. Ber.*, 80, 1928, p. 503.
(10) R. Caccioppoli, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 116 et 228.
(11) A. Pfluger, *Comm. Math. Helv.*, 33, 1959,
(12) A. Mori, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 84, no 1, p. 56.
(13) L. V. Ahlfors, *J. d'Anal. math.*, 4, 1954, p. 1.
(14) M. Fréchet, *Comptes rendus*, 235, 1953, p. 1585.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Saturation sur un groupe abélien localement compact.* Note (*) de M. **Henri Buchwalter**, présentée par M. Jean Leray.

Définition d'un procédé de sommation Γ sur un groupe abélien localement compact par la donnée d'une famille de mesures bornées et détermination de la classe de saturation attachée à ce procédé Γ.

1. *Notations.* — G est un groupe abélien localement compact, de variable $x$, $\hat{G}$ est son groupe dual, de variable $\hat{x}$. On construit sur G les espaces $L^p$ ($1 \leq p \leq +\infty$) associés à la mesure de Haar $dx$, l'espace $\mathcal{C}_0$ (resp. $\mathcal{C}_b$) des fonctions continues nulles à l'infini de G (resp. bornées) et l'espace $\mathcal{C}'_0$ des mesures bornées sur G : $\mathcal{C}_0 \subset \mathcal{C}_b \subset L^\infty$. Si G est compact, $\mathcal{C}_0 = \mathcal{C}_b = \mathcal{C}$ espace des fonctions continues sur G et $\mathcal{C} \subset L^\infty \subset L^1$. Sur $\hat{G}$, les espaces analogues sont désignés par $\hat{L}^p$, $\hat{\mathcal{C}}_0$, $\hat{\mathcal{C}}_b$ et $\hat{\mathcal{C}}'_0$.

Soit $\hat{f}$ (resp. $\hat{\mu}$) la transformée de Fourier d'une fonction $f \in L^p$ ($1 \leq p \leq 2$) (resp. d'une mesure $\mu \in \mathcal{C}'_0$).

2. *Procédés de sommation.* — On définit un procédé de sommation Γ par la donnée d'une famille de mesures $\mu_t \in \mathcal{C}'_0$, *de masse totale* 1, où $t$ décrit un ensemble non majoré T de nombres réels.

Si E est l'un des espaces $C_0$, $C'_0$, $L^p$ ($p < +\infty$), on peut, pour tout $f \in E$, former $\Gamma_t(f) = \mu_t \star f \in E$. On étudie, lorsque $t \to +\infty$, le comportement de $\| f - \Gamma_t(f) \|_E$.

Pour appliquer les méthodes de l'analyse harmonique nous supposerons dans toute la suite que E est $\mathcal{C}'_0$ ou $L^p$ ($1 \leq p \leq 2$). On associe alors à E l'espace F défini par

$$F = L^q \quad \text{si} \quad E = L^p \quad (1 < p \leq 2) \quad \text{avec} \quad \frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1,$$
$$F = \mathcal{C}_0 \quad \text{si} \quad E = L^1 \quad \text{ou si} \quad E = \mathcal{C}'_0,$$

de sorte que $E \subset F'$ et que $f \in E$ entraîne successivement $\| f \|_E = \| f \|_{F'}$, $\hat{f} \in \hat{F}$ et $\| \hat{f} \|_{\hat{F}} \leq \| f \|_E$.

Nous ferons l'hypothèse suivante :

(H) Il existe une fonction $\rho(t) > 0$, tendant vers zéro si $t \to +\infty$, et une fonction $\lambda(\hat{x})$ telles que
$$\lim_{t \to +\infty} \frac{1 - \hat{\mu}_t(\hat{x})}{\rho(t)} = \lambda(\hat{x}) \neq 0 \qquad \text{pour tout } \hat{x} \neq \hat{e}, \text{ unité de } \hat{G}.$$

Théorème 1 :
$$\| f - \Gamma_t(f) \|_E = o[\rho(t)] \Rightarrow f = 0 \quad \textit{dans } E.$$

Théorème 2. — *Si* $\| f - \Gamma_t(f) \|_E = O[\rho(f)]$ *il existe* $g \in F'$ *et* $\lambda \hat{f} = \hat{g}$.
Pour démontrer ce dernier théorème, introduisons, d'après A. Weil (²),

l'espace $\Lambda$ défini par

$$\varphi \in \Lambda \iff \varphi \in L^1 \cap \mathcal{C}_0, \quad \hat{\varphi} \in \hat{L}^1 \cap \hat{\mathcal{C}}_0 \quad et \quad \varphi = \bar{\mathcal{F}} \hat{\varphi}.$$

On sait que $\Lambda$ est partout dense dans les espaces $L^p (1 \leq p < +\infty)$ et dans $\mathcal{C}_0$, donc dans F. De plus $\mathcal{F}\Lambda = \hat{\Lambda}$. Posant alors $F_t = [f - \Gamma_t(f)]/\rho(t)$, on obtient, pour toute $\varphi \in \Lambda$, par application de la formule de Plancherel :

$$\int F_t(x) \overline{\varphi(x)}\, dx = \int \frac{1 - \hat{\mu}_t(\hat{x})}{\rho(t)} \overline{\hat{\varphi}(\hat{x})}\, d\hat{x}$$

et l'inégalité $\| F_t \|_E \leq A$, jointe au lemme de Fatou, conduit à

$$\left| \int \lambda \hat{f} \bar{\hat{\varphi}}\, d\hat{x} \right| \leq A \| \bar{\varphi} \|_F,$$

d'où l'on déduit le théorème en considérant l'application $\varphi \to \int \lambda \hat{f} \bar{\hat{\varphi}}\, d\hat{x}$. Dans le cas $G = R$ et $E = L^1$, on retrouve ainsi certains résultats obtenus dernièrement par P.-L. Butzer [1].

Pour établir la réciproque, caractérisant la classe de saturation du procédé $\Gamma$, introduisons l'hypothèse

(A) $$\frac{1 - \hat{\mu}_t}{\lambda \rho(t)} = \hat{\nu}_t \quad \text{où} \quad \nu_t \in \mathcal{C}'_0 \quad \text{et} \quad \| \nu_t \|_{\mathcal{C}'_0} = O(1).$$

Si l'on choisit $f$ telle que $\lambda \hat{f} = \hat{g}$, $g \in F'$, alors

$$F_t = \nu_t \star g,$$

d'où il résulte :

THÉORÈME 3. — *Sous l'hypothèse* (A), *la classe de saturation* $\Sigma(\Gamma)$ *du procédé* $\Gamma$ *est exactement l'ensemble des* $f \in E$ *telles qu'il existe* $g \in F'$ *et* $\hat{g} = \lambda \hat{f}$.

*Remarque.* — Si G est compact, on peut définir la transformée de Fourier pour $E = L^p (2 \leq p \leq +\infty)$ ou $E = \mathcal{C}_0$. Les trois théorèmes subsistent avec $F = L^q$ pour $2 \leq p \leq +\infty$, $(1/p) + (1/q) = 1$, et $F = L^1$ pour $E = \mathcal{C}_0$.

L'intérêt de l'hypothèse (A), vérifiable assez facilement pour la plupart des procédés usuels, tient à son invariance lorsqu'on effectue, sur le procédé $\Gamma$, certaines transformations précisées dans ce qui suit.

3. *Procédés* $\Gamma^r$. — Pour $r$ entier $\geq 1$, on forme $\mu_t^{(r)} = (\mu_t \star)^r \in \mathcal{C}'_0$, définissant ainsi le procédé $\Gamma^r$. Si $\Gamma$ vérifie (H), il en est de même de $\Gamma^r$ puisque $[1 - \hat{\mu}_t^{(r)}(\hat{x})]/\rho(t) \to r\lambda(\hat{x})$. Si l'on pose $(1 - \hat{\mu}_t^{(r)})/[r\lambda\rho(t)] = \hat{\nu}_t^{(r)}$, on voit facilement que

$$r\nu_t^{(r)} = (r-1)\, \nu_t^{(r-1)} \star \mu_t + \nu_t$$

de sorte que

THÉORÈME 4. — *Si* $\Gamma$ *vérifie les hypothèses* (H) *et* (A), $\Gamma^r$ *les vérifie aussi.*

Ceci permet, lorsque $G = R$, d'obtenir la classe de saturation des procédés de Riemann.

4. *Composition de procédés.* — Supposons encore :

(B) $\begin{cases} a. \text{ T est localement compact et } \rho(t) \text{ est continue sur T;} \\ b. \text{ L'application } t \to \mu_t, \text{ de T dans } \mathcal{C}'_0, \text{ est faiblement continue;} \\ c. \ \|\mu_t\|_{\mathcal{C}'_0} = O(1). \end{cases}$

Étant donnée une famille $(\theta_\omega)$ de mesures bornées, de masse totale 1, sur l'espace localement compact T, indexées par $\omega \in \Omega \subset R$, on peut former

$$\sigma_\omega = \int \mu_t \, d\theta_\omega(t) \in \mathcal{C}'_0.$$

Soit $\Theta_0\Gamma$ le procédé associé à la famille $(\sigma_\omega)$. On démontre :

Théorème 5. — *Si* $\Gamma$ *vérifie les hypothèses* (H), (A) *et* (B), $\Theta_0\Gamma$ *vérifie les hypothèses* (H) *et* (A) *pourvu que :*

*a. les mesures* $\theta_\omega$ *soient positives;*

*b. pour tout compact* $K \subset T$ $\theta_\omega(K) = o\left(\int \rho(t) \, d\theta_\omega(t)\right)$.

*Alors* $1 - \hat{\sigma}_\omega(\hat{x}) \sim \lambda(\hat{x}) \, r(\omega)$ *quand* $\omega \to +\infty$ *avec* $r(\omega) = \int \rho(t) \, d\theta_\omega(t)$.

On détermine ainsi, pour $G = R$, la classe de saturation des procédés de Hölder.

(*) Séance du 18 janvier 1960.

(1) Butzer, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2467.

(2) Weil, *L'intégration dans les groupes topologiques*, Hermann, Paris.

GÉOMÉTRIE. — *La Géométrie euclidienne des éléments d'un réseau de coniques.* Note (*) de M. **Panaïotis Ladopoulos**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Nous introduisons une métrique de type euclidien des éléments d'un réseau de coniques et démontrons que la Géométrie euclidienne est valable seulement pour deux réseaux de courbes algébriques, par exemple, pour le réseau des droites du plan (connue comme Géométrie euclidienne du plan) et les réseaux de coniques.

1. *Définitions.* — Les éléments fondamentaux de la Géométrie en question d'un réseau ($\mathfrak{R}$) de coniques sont :

*a'. Les coniques* du réseau ($\mathfrak{R}$).

*b'. Les quaternes* des points d'intersection deux à deux des coniques du réseau ($\mathfrak{R}$).

Par la suite on parlera simplement de coniques et de quaternes de ($\mathfrak{R}$).

Ces éléments satisfont les axiomes d'appartenance mutuelle suivants :

Deux quaternes de ($\mathfrak{R}$) déterminent une conique de ($\mathfrak{R}$) à laquelle ils appartiennent.

Deux coniques de ($\mathfrak{R}$) déterminent un quaterne de ($\mathfrak{R}$), qui leur appartient.

Avec ces éléments nous pouvons construire deux formes géométriques fondamentales, par exemple :

*a'. La ponctuelle de quaternes*, qui n'est autre que l'ensemble des quaternes de ($\mathfrak{R}$) qui sont situés sur une conique de ($\mathfrak{R}$).

*b'. Le faisceau de coniques*, qui n'est autre que l'ensemble des coniques de ($\mathfrak{R}$) qui passent par un quaterne de ($\mathfrak{R}$).

2. Chaque réseau ($\mathfrak{R}$) de coniques peut toujours être considéré, comme système de premières polaires des points du plan, par rapport à une certaine courbe du troisième ordre ($C_3$). La courbe ($C_3$) est une des trois courbes du troisième ordre qui ont pour hessienne, la jacobienne du réseau ($\mathfrak{R}$). Cette circonstance est valable seulement pour les réseaux de coniques; elle ne l'est pas pour les réseaux de courbes d'ordre supérieur.

Soit K le point de concours des droites polaires $i$ et $j$ des points cycliques I et J du plan, par rapport à ($C_3$). La première polaire du point, par rapport à ($C_3$), est le cercle (K) du réseau ($\mathfrak{R}$). On considère une des coniques, en nombre infini, pour laquelle les points I et J sont les pôles des droites $i$ et $j$; soit la conique ($C_2$).

Soient $\varpi_1$ la polarité qui a pour courbe fondamentale la courbe ($C_3$) et $\varpi_2$ la polarité qui a pour courbe fondamentale la courbe ($C_2$). Considérons la transformation $\tau = \varpi_1 \varpi_2$

A un point M du plan correspond dans $\tau$ un quaterne de points ($M_1$, $M_2$, $M_3$, $M_4$) de ($\mathfrak{R}$), et réciproquement dans $\tau^{-1}$. A une droite $\mu$ du plan correspond dans $\tau$ une conique $m$ de ($\mathfrak{R}$) et réciproquement dans $\tau^{-1}$.

Nous pouvons donc construire une Géométrie projective, qui aurait

comme éléments les quaternes de points et les coniques de $(\mathfrak{N})$, au lieu des points et des droites de Géométrie projective ordinaire.

3. Maintenant nous étendons la Géométrie euclidienne à une Géométrie des quaternes et coniques de $(\mathfrak{N})$.

A la droite à l'infini du plan correspond dans $\tau$ le cercle (K) de $(\mathfrak{N})$ et réciproquement dans $\tau^{-1}$; au cercle (K) on donne le nom de *conique à l'infini*. Le quaterne de rencontre d'une conique de $(\mathfrak{N})$ avec le cercle (K) est appelé *quaterne à l'infini* de la conique considérée. Aux points cycliques I et J du plan, correspondent dans $\tau$ les quaternes $(I_1 = I, I_2, I_3, I_4)$ et $(J_1 = J, J_2, J_3, J_4)$ de $(\mathfrak{N})$ et réciproquement dans $\tau^{-1}$; ces quaternes, sont situés sur (K) et nous les appelons *quaternes cycliques* de $(\mathfrak{N})$. Aux droites isotropes du plan, qui font deux faisceaux de droites de centres I et J, correspondent les *coniques isotropes* de $(\mathfrak{N})$, qui font deux faisceaux de coniques, qui ont pour points fondamentaux les quaternes cycliques de $(\mathfrak{N})$. A deux droites $\mu$ et $\nu$ du plan qui font un angle $\omega$ (mod $\pi$), correspondent dans $\tau$ deux coniques *m* et *n*, qui font un angle égal à $\omega$ (mod $\pi$) (¹) et réciproquement dans $\tau^{-1}$.

Si l'on considère dans un faisceau (F) de coniques de $(\mathfrak{N})$, les couples des coniques perpendiculaires entre elles, ces couples définissent une involution. Les coniques doubles de (F) sont les coniques isotropes.

Chaque couple de coniques perpendiculaires de (F), coupe la conique à l'infini (K) de $(\mathfrak{N})$ en des quaternes en involution. Cette involution de laquelle quaterne doubles sont les quaternes isotropes nous l'appelons *involution absolue* de $(\mathfrak{N})$.

Nous disons que deux quaternes $\mathfrak{A}$ et $\mathfrak{B}$ de $(\mathfrak{N})$ déterminent un *segment* $(\mathfrak{A}\mathfrak{B})$ sur la conique qui passe par eux.

Nous définissons l'*égalité* $\varphi$ de deux segments $(\mathfrak{A}\mathfrak{B})$ et $(\mathfrak{A}'\mathfrak{B}')$ comme l'homographie qui est le produit de deux transformations projectives consécutives, comme suit :

*a'*. D'une homologie $\sigma_1$ ayant comme axe la conique à l'infini, comme centre le quaterne à l'infini de la conique $\mathfrak{A}\mathfrak{A}'$ et comme couple de quaternes homologues les $(\mathfrak{A}, \mathfrak{A}')$.

*b'*. D'une homologie harmonique $\sigma_2$ ayant comme axe la conique qui passe par le quaterne $\mathfrak{A}$ et est parallèle à la bissectrice de l'angle des segments $(\mathfrak{A}\mathfrak{B})$ et $(\mathfrak{A}'\mathfrak{B}')$, et comme centre le quaterne à l'infini d'une conique perpendiculaire à l'axe. Ceci se représenterait symboliquement $\varphi = \sigma_2 . \sigma_1$.

La définition ci-dessus de l'égalité entre deux segments peut s'étendre au cas des figures composées de segments. Il est clair que ces deux transformations laissent invariant l'angle de deux coniques de $(\mathfrak{N})$, parce que $\sigma_1$ laisse invariante l'involution absolue de $(\mathfrak{N})$ et $\sigma_2$ subordonne une congruence inverse sur la conique à l'infini, qui a pour quaternes doubles, le centre et le quaterne à l'infini de l'axe de $\sigma_2$.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(¹) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1417.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Détermination* a priori *du bruit des ventilateurs.* Note de M. **André Jaumotte**, transmise par M. Frans Van den Dungen.

Établissement d'une formule permettant de déterminer *a priori* la puissance sonore émise par un ventilateur quelconque, centrifuge ou axial, fonctionnant au voisinage de son adaptation.

Nous utilisons la notion de *niveau de puissance sonore* PWL, exprimé en décibels par l'expression : $\text{PWL} = 10 \log_{10} W_s/W_0$, $W_s$ étant la puissance sonore (watts) émise par la source considérée et $W_0$ étant la puissance sonore de référence, soit $10^{-13}$ W.

Pour les mesures, nous admettons que la puissance sonore d'un ventilateur est égale à la somme des puissances sonores dans les sections d'entrée et de sortie de la machine.

Nous supposons que le ventilateur fonctionne avec de l'air aux pression et température standards. Pour un autre fluide et d'autres conditions d'aspiration, la formule de correction peut être établie par des considérations de similitude [1].

Tout obstacle en aval du rotor se trouve placé dans un champ d'écoulement qui est la superposition d'une partie stationnaire et d'une partie périodique produite par le sillage des aubes du rotor. Admettons que l'effet de ce champ périodique constitue l'origine majeure du bruit. Nous pouvons dès lors poser que le bruit est *principalement* fonction de la section totale des sillages et de leur vitesse par rapport aux obstacles qui suivent. Simplifions en supposant ces sillages constitués par une discontinuité franche de largeur $l$. La vitesse absolue du sillage est alors égale à la vitesse d'entraînement locale du rotor, $u$ ou $\omega r$ ($r$, rayon local).

Nous avons établi, d'autre part [1], que la puissance sonore $W_s$ est proportionnelle à une surface caractéristique de l'écoulement et à la cinquième puissance d'une vitesse caractéristique. En prenant la section totale des sillages et leur vitesse absolue comme caractéristiques, nous écrivons pour un élément de longueur $db$ de l'arête de sortie des aubes du rotor :

$$dW_s = k' p l \omega^5 r^5 \, db \qquad (p \text{ étant le nombre d'aubes}).$$

En intégrant le long de l'arête de sortie des aubes, on obtient

$$W_s = k' p \omega^5 \int_b l r^5 \, db = k' p l_m \omega^5 \int_b r^5 \, db,$$

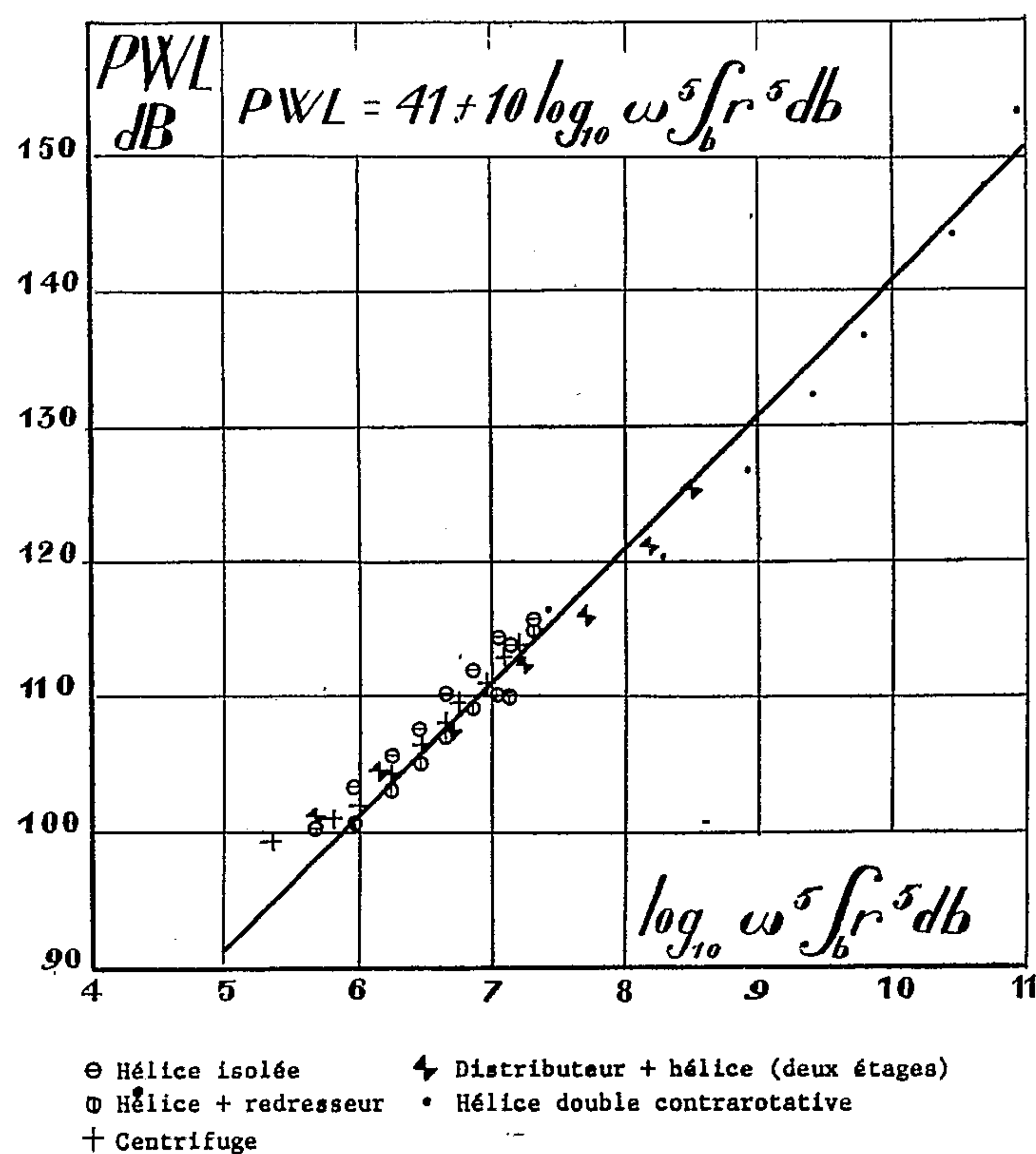
en désignant par $l_m$ la largeur moyenne de sillage.

La largeur totale des sillages $pl_m$ varie peu pour des machines bien dimensionnées au voisinage du point d'adaptation. En conséquence, nous écrirons

$$W_s = C\omega^5 \int_b r^5\, db,$$

C étant une constante ayant les dimensions d'une longueur, ou

$$\text{PWL} = K + 10 \log_{10} \omega^5 \int_b r^5\, db,$$




soit pour un ventilateur centrifuge ($r = \text{Cte}$) :

$$\text{PWL} = K + 10 \log_{10} u^5 b \qquad (u, \text{ vitesse périphérique du rotor})$$

et pour un ventilateur axial (rayon du moyeu $r_i$, rayon extérieur $r_e$) :

$$\text{PWL} = K + 10 \log_{10} \omega^5 \frac{r_e^6 - r_i^6}{6}.$$

Afin de vérifier les considérations précédentes, nous avons porté en graphique PWL en fonction de $\log_{10} \omega^5 \int_b r^5\, db$ (unités : mètre et seconde) pour divers types de ventilateurs, de dimensions et de puissances très

différentes, dont nous donnons les principales caractéristiques dans le tableau suivant :

| Type. | $r_i$ (m). | $r_e$ (m). | $p$ nombre d'aubes. | $N_{max}$ d'essai (t/mn). | W pour $N_{max}$ (kW). |
|---|---|---|---|---|---|
| Hélice isolée .................. | 0,178 | 0,28 | 14 | 1 860 | 1,74 |
| Hélice + redresseur ............ | 0,178 | 0,28 | 14 | 1 860 | 1,74 |
| Distributeur + hélice (deux étages) .................... | 0,208 | 0,301 | 16 | 2 960 | 20,7 (total) |
| Hélice double contrarotative..... | 0,725 | 2,08 | 10 + 9 | 500 | 404 » |
| Centrifuge .................... | 0,377 | 0,420 | 70 | 865 | 3,63 |

Pour le ventilateur à deux étages, on a admis que la puissance sonore d'un étage était égale à la moitié de la puissance sonore mesurée.

Pour le ventilateur formé d'une hélice double contrarotative le problème est plus complexe. L'origine principale du bruit réside dans l'effet des sillages du premier rotor sur le second. Leur vitesse relative par rapport à ce second rotor est voisine de $2u$.

Cette vitesse $2u$ ne peut cependant remplacer purement et simplement $u$ dans la formule générale. Il convient, en effet, de se souvenir de l'origine physique de la cinquième puissance de $u$ dans l'expression du bruit. Les sillages peuvent être schématisés par des tourbillons se déplaçant dans le champ stationnaire. La puissance acoustique rayonnée représente le travail des tourbillons élémentaires formés pendant l'unité de temps. Le travail des tourbillons est proportionnel à $u^4$ et le débit des tourbillons à $u$ : la puissance acoustique est ainsi proportionnelle à $u^5$.

Pour le ventilateur à double rotation on trouve que la puissance sonore est proportionnelle à $(2u)^4 u$ ou $16u^5$. On a donc pour ce cas :

$$\text{PWL} = \text{K} + 10 \log_{10} 16\omega^5 \frac{r_e^6 - r_i^6}{6}.$$

La droite moyenne du graphique a été tracée en se basant sur l'inclinaison donnée par la loi théorique établie ci-dessus.

Il apparaît remarquable que le bruit puisse s'exprimer par une loi unique avec une dispersion faible pour des machines si différentes.

La valeur de la constante K déduite du diagramme est K = 41.

Avec cette valeur, la formule établie permet le calcul *a priori* du bruit d'un ventilateur en projet.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2283.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la validité de la notion de résistance spécifique de surface et sa mesure.* Note (*) de MM. **Robert Lacoste** et **Pierre Paillère**, transmise par M. Charles Camichel.

Après un rappel de la notion de « résistance spécifique de surface » des isolants solides, les auteurs en justifient théoriquement la validité et montrent que ce critère est indépendant de la configuration des électrodes utilisées. Ils indiquent également dans quel sens il convient de rechercher la configuration optimale du point de vue de la précision de la mesure.

La recherche d'une méthode de détermination de la conduction superficielle des isolants solides avait conduit l'un d'entre nous à proposer, dans une précédente Note ([1]), la définition d'un critère indépendant de la résistivité volumique du matériau et appelé depuis « résistance spécifique de surface ».

Rappelons que la valeur de ce critère est obtenue de la façon suivante : on mesure la résistance R entre couples successifs d'électrodes de même géométrie, caractérisées par la distance $d$ entre leurs bords internes parallèles; on a soin, afin de maintenir le champ électrique constant sur la surface, de réduire les potentiels appliqués dans le rapport des distances. Il suffit alors de tracer, en fonction de $d$, la courbe des variations du rapport $R/d$ : l'ordonnée à l'origine de cette courbe extrapolée, multipliée par la longueur utile de l'électrode de mesure, donne la valeur de la résistance spécifique de surface.

Étant donné le caractère directionnel de la conductibilité superficielle, il va sans dire que les seules configurations d'électrodes qu'on puisse retenir sont des surfaces conductrices limitées par des droites perpendiculaires à l'axe suivant lequel la mesure doit être faite; il ne peut donc s'agir que de demi-plans ou de bandes rectangulaires, l'adjonction de surfaces de garde conférant, en outre, au système la symétrie cylindrique.

La figure 1 précise les notations employées ainsi que la position et l'orientation des axes de coordonnées permettant de repérer la topographie du champ dans le plan d'étude. D'autre part, on suppose les surfaces conductrices infiniment minces et l'on considère le milieu isolant sur lequel elles reposent, comme homogène et indéfini.

Pour les systèmes d'électrodes que nous avons retenus, une transformation conforme $z(\zeta)$ donne l'expression générale de la fonction potentiel $\xi$ et de la fonction flux $\eta$. On trouve facilement la forme particulière $\eta_y$ de cette dernière le long de l'équipotentielle O$y$, axe de symétrie du système. Une longueur $dy$ de cet axe, autour du point M d'ordonnée $y$, étant traversée par un flux proportionnel à $d\eta_y$, le rapport $d\eta_y/dy$ représente, à une constante près, la valeur de l'induction au point M. Il suffit donc d'étudier l'évolution de la fonction $d\eta_y/dy = f(y)$ lorsqu'on rapproche les surfaces conductrices pour, d'une part justifier la validité du critère que nous avons

défini et, d'autre part, juger comparativement les différentes configurations d'électrodes au regard de la précision avec laquelle ce critère peut être déterminé.

*Premier cas.* — Deux demi-plans indéfinis. On utilise la transformation ([2]) :

$$z = a \cos \pi \frac{\zeta - V_1}{V_2 - V_1} \tag{1}$$

expression dans laquelle $a = d/2$, tandis que $V_1$ et $V_2$ représentent les potentiels des électrodes.

Les lignes de courant sont les ellipses d'équation :

$$\frac{x^2}{a^2 \operatorname{ch}^2 \frac{\pi}{V} \eta} + \frac{y^2}{a^2 \operatorname{sh}^2 \frac{\pi}{V} \eta} = 1 \quad \text{avec} \quad V = V_2 - V_1.$$

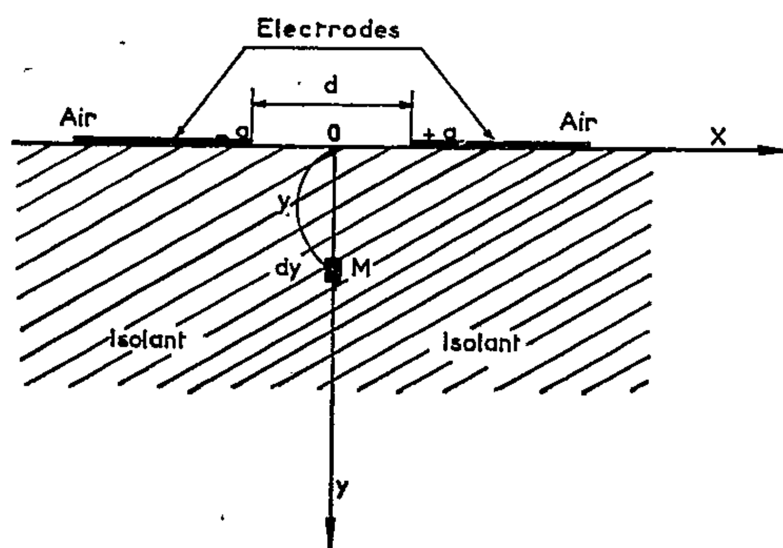



Figure 1

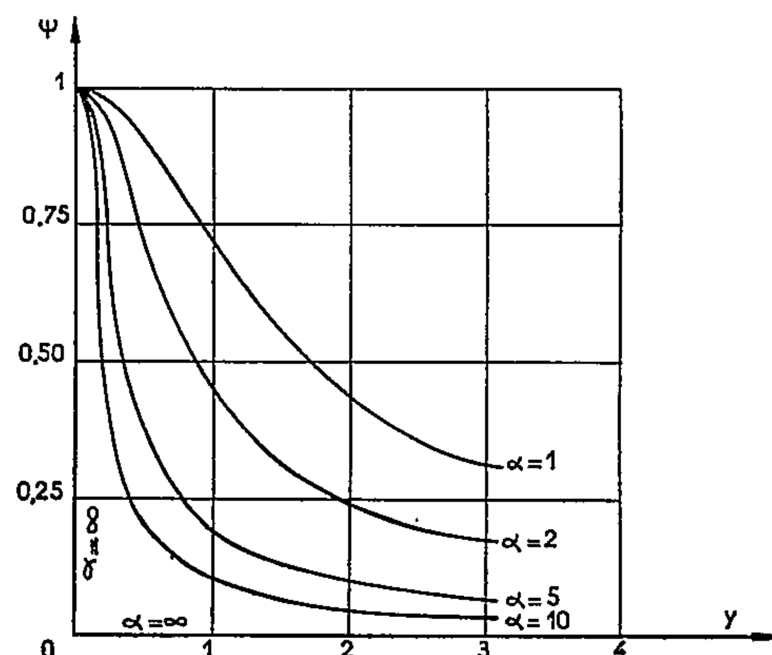



Figure 2

La répartition de l'induction le long de l'axe O$y$ est alors donnée, pour un couple d'électrodes caractérisé par une distance $d/\alpha$ entre bords internes, par l'expression :

$$\frac{d\eta_y}{dy} = \frac{V}{\pi} \frac{1}{\sqrt{a^2 + \alpha^2 y^2}} = \frac{V}{\pi} \Psi(y). \tag{2}$$

La figure 2 représente la famille des courbes $\Psi(y)$, tracées pour $a = 1$ et pour une échelle des longueurs arbitraires.

*Deuxième cas.* — Deux bandes rectangulaires, de largeur $b$. Pour atteindre la répartition de l'induction le long de l'axe O$y$, on doit faire appel à la transformation de Schwartz ([2]) dans un plan de coordonnées $\sigma = \mu + i\nu$, réduites dans le rapport $a$ :

$$\zeta = \frac{V_2 - V_1}{2K} \int_0^\sigma \frac{d\sigma}{(1 - \sigma^2)(1 - k^2\sigma^2)} + \frac{V_2 + V_1}{2} \tag{3}$$

avec $k = a/(a + b)$ et $K = F(k, 1)$, intégrale elliptique complète de Legendre.

Passant ensuite au plan d'espace réel $z$ et posant $r = a/b$, on obtient

la répartition de l'induction le long de l'axe O$y$; dans le cas de deux électrodes dont les bords internes sont distants de $d/\alpha$ :

$$(4)\qquad \frac{d\eta_y}{dy} = \frac{V}{2F\left(\frac{r}{\alpha+r}, 1\right)} \frac{a}{\sqrt{a^2+\alpha^2 y^2}\sqrt{a^2+\left(\frac{r\alpha}{\alpha+r}\right)^2 y^2}} = \frac{V}{\pi}\Xi(y).$$

La famille des courbes $\Xi(y)$ est tout à fait semblable à la famille $\Psi(y)$; elles s'identifient évidemment pour $b=\infty$. En dehors de ce cas particulier, elles se différencient par la présence dans $\Xi(y)$ de deux facteurs d'affaiblissement :

— le terme $\pi/[2F(k, 1)]$ : les valeurs numériques de la fonction $F(k, 1)$ montrent la rapide convergence de ce rapport vers l'unité, lorsque $\alpha$ croît;

— le terme $a/\sqrt{a^2+(r\alpha/\alpha+r)^2 y^2}$, dont l'influence est d'autant plus importante que $a$ est faible et $r$ élevé, c'est-à-dire que $b$ est lui-même faible.

*En résumé*, il ressort de l'étude qui précède :

— d'une part, que l'extrapolation de la courbe $R/d = f(d)$ tend vers une limite *unique*, indépendante de la configuration initiale des électrodes. Cette limite, la « résistance spécifique de surface », ne dépend que de la conduction superficielle du matériau étudié comme le montre l'évolution des courbes $\Psi(y)$ ou $\Xi(y)$ lorsque $\alpha$ tend vers l'infini (*fig.* 2);

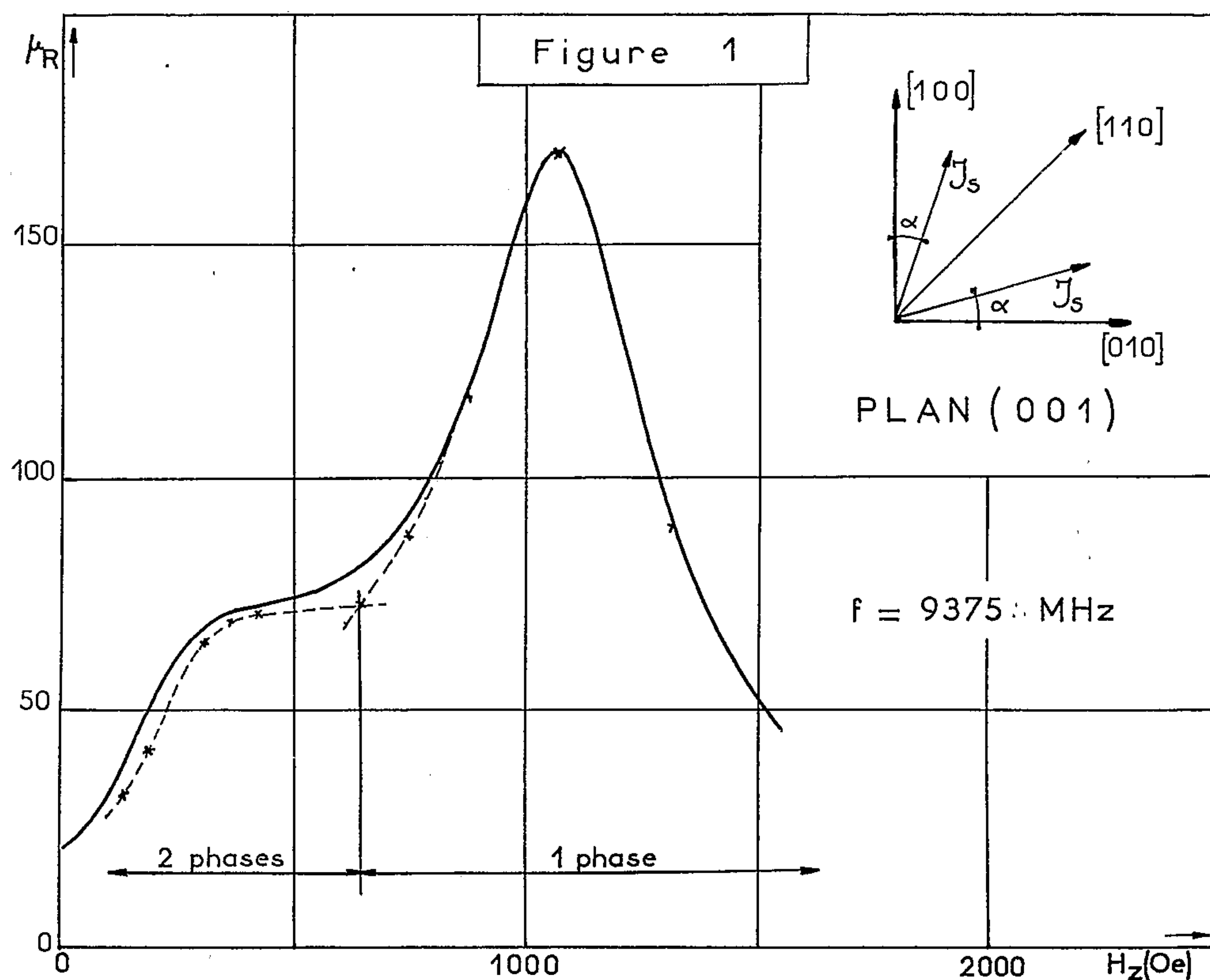
— d'autre part, qu'en raison de l'influence du second terme d'affaiblissement ci-dessus sur la répartition de l'induction dans le matériau, la recherche de la précision sur l'extrapolation conduit à l'utilisation d'électrodes aussi étroites que le permet une mesure correcte et commode des résistances entre couples successifs.

(*) Séance du 25 janvier 1960.
(1) R. Lacoste, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 655.
(2) É. Durand, *Électrostatique et magnétostatique*.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle de l'E. N. S. E. E. H., Toulouse.*)

MAGNÉTISME. — *Résonance ferromagnétique et théorie des phases.* Note (*) de M. **André Coumes**, transmise par M. Louis Néel.

Plusieurs études expérimentales ont montré que l'absorption d'énergie à la résonance ferromagnétique dans la gamme des ondes centimétriques peut présenter un palier, voire deux maximums, lorsqu'on fait varier l'intensité du champ magnétique continu ([1]), ([2]). C'est ce qui se produit, par exemple, avec un monocristal de ferrosilicium en forme de disque dont la surface constitue un plan (001); le champ magnétique continu




étant appliqué suivant la direction [110] bissectrice des axes de facile aimantation. En désignant par $\mu = \mu' + j\mu''$ la perméabilité relative en hyperfréquences, on porte en fonction du champ continu appliqué $H_z$ les valeurs de la quantité $\mu_R = |\mu| + \mu'$ qui résulte de mesures d'absorption ou de surtension et l'on obtient ([2]) la courbe en trait plein de la figure 1.

On a expliqué le palier obtenu en remarquant que pour les faibles champs l'aimantation n'est pas dirigée suivant le champ appliqué $H_z$, mais elle reste voisine des axes de facile aimantation et les conditions de la réso-

nance dépendent de la direction de l'aimantation. Nous avons calculé ici un certain nombre de points de la courbe $\mu_R = f(H_z)$ en utilisant la notion de *phases* de L. Néel (3), (4). Nous avons jugé préférable de partir des valeurs du champ intérieur H évidemment dirigé suivant [110]. Nous calculons la rotation $\alpha$ de l'aimantation $J_S$ à partir des axes de facile aimantation (*fig.* 1) par les habituelles considérations d'énergie minimum (3). La composante du champ suivant $J_S$ est alors $H_\alpha = H \cos(45^\circ - \alpha)$, tandis que la valeur correspondante du champ extérieur appliqué est $H_Z = H + NJ_S \cos(45^\circ - \alpha)$; ($J_S$ désigne l'aimantation à saturation et N le coefficient de champ démagnétisant). Pour chaque valeur de $\alpha$ nous déterminons le champ de résonance qui obéit à une loi de la forme $H_\alpha^{\text{rés}} = A - B \cos 4\alpha$, ce qui permet de calculer pour chaque valeur de $\alpha$, donc de $H_Z$, la différence $H_\alpha^{\text{rés}} - H_\alpha$. Les équations de Bloembergen (5) nous donnent les valeurs théoriques de $\mu'$ et $\mu''$ : en fonction du facteur gyromagnétique $\gamma$, du champ, de l'aimantation $J_S$, des coefficients de champ démagnétisant du disque $N_X N_Y N_Z$, des coefficients du champ d'anisotropie de Kittel $N_{eX}\, N_{eY}$ (6), de la fréquence de résonance, de la fréquence appliquée et du paramètre de relaxation. Nous avons pris pour valeur du paramètre de relaxation celle qui résulte de la détermination expérimentale de $(\mu_R^{\max})_{45^\circ}$. On calcule alors les valeurs de $\mu_R^{\max}$ pour chaque valeur de $\alpha$ :

$$(\mu_R^{\max}) = C[H_\alpha^{\text{rés}} + (N_Y + N_{eY} + N_Z) J_S].$$

La connaissance de la différence $H_\alpha^{\text{rés}} - H_\alpha$ nous permet enfin de calculer les valeurs de $\mu_R$ correspondant à chaque valeur de $\alpha$ : en effet la différence $\mu_R^{\max} - \mu_R$ s'exprime au voisinage de $H_\alpha^{\text{rés}}$ avec une bonne approximation par une fonction de $H_\alpha^{\text{rés}} - H_\alpha$. Le tableau suivant contient quelques-uns des résultats obtenus avec un échantillon de ferro-silicium pour lequel $J_S = 1575$ C. G. S., la constante d'anisotropie $K_1$ ayant pour valeur $K_1 = 3{,}38.10^5$.

| $H_{(Oe)}$. | $\alpha$. | $H_\alpha$. | $(H_Z)_{110}$. | $H_\alpha^{\text{rés}}$. | $(\mu_R^{\max})_\alpha$. | $\mu_R$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 8°5 | 80 | 202 | 148 | 63 | 32 |
| 150 | 12°5 | 125 | 260 | 202 | 76 | 40 |
| 200 | 16° | 175 | 319 | 310 | 100 | 63 |
| 250 | 19°7 | 225 | 375 | 404 | 117 | 68 |

Il nous reste à porter $\mu_R$ en fonction de $H_Z$. La courbe en pointillés (*fig.* 1) montre qu'il existe une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et le calcul ci-dessus.

Enfin, on obtient une courbe présentant deux maximums lorsque la quantité $(N_Y + N_{eY} - N_Z)$ a peu d'influence sur les variations de $(\mu_R^{\max})_\alpha$ avec l'angle $\alpha$.

*En conclusion* nous pouvons affirmer que les étapes successives de l'aimantation d'un disque monocristallin (deux phases, puis une phase

de domaines élémentaires) se manifestent dans la résonance ferromagnétique aux hyperfréquences. La valeur du champ extérieur correspondant à la transition du système à deux phases vers le système à une phase est déterminée par l'intersection des courbes calculées pour deux phases et pour une phase. Nous avons effectué le calcul en utilisant seulement la constante d'anisotropie $K_1$; cette approximation, jointe à des phénomènes d'hystérésis pourrait expliquer la forme plus arrondie de la courbe expérimentale.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) A. F. KIP et R. D. ARNOLD, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1556.
(2) A. STRUB, *Thèse*, Grenoble, 1959.
(3) L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, 5, 1944, p. 241.
(4) L. NÉEL, *Colloque National de Magnétisme*, Strasbourg, 1957.
(5) N. BLOEMBERGEN, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 572.
(6) C. KITTEL et A. M. MITCHELL, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1611.

(*École d'Ingénieurs Électroniciens, Grenoble.*)

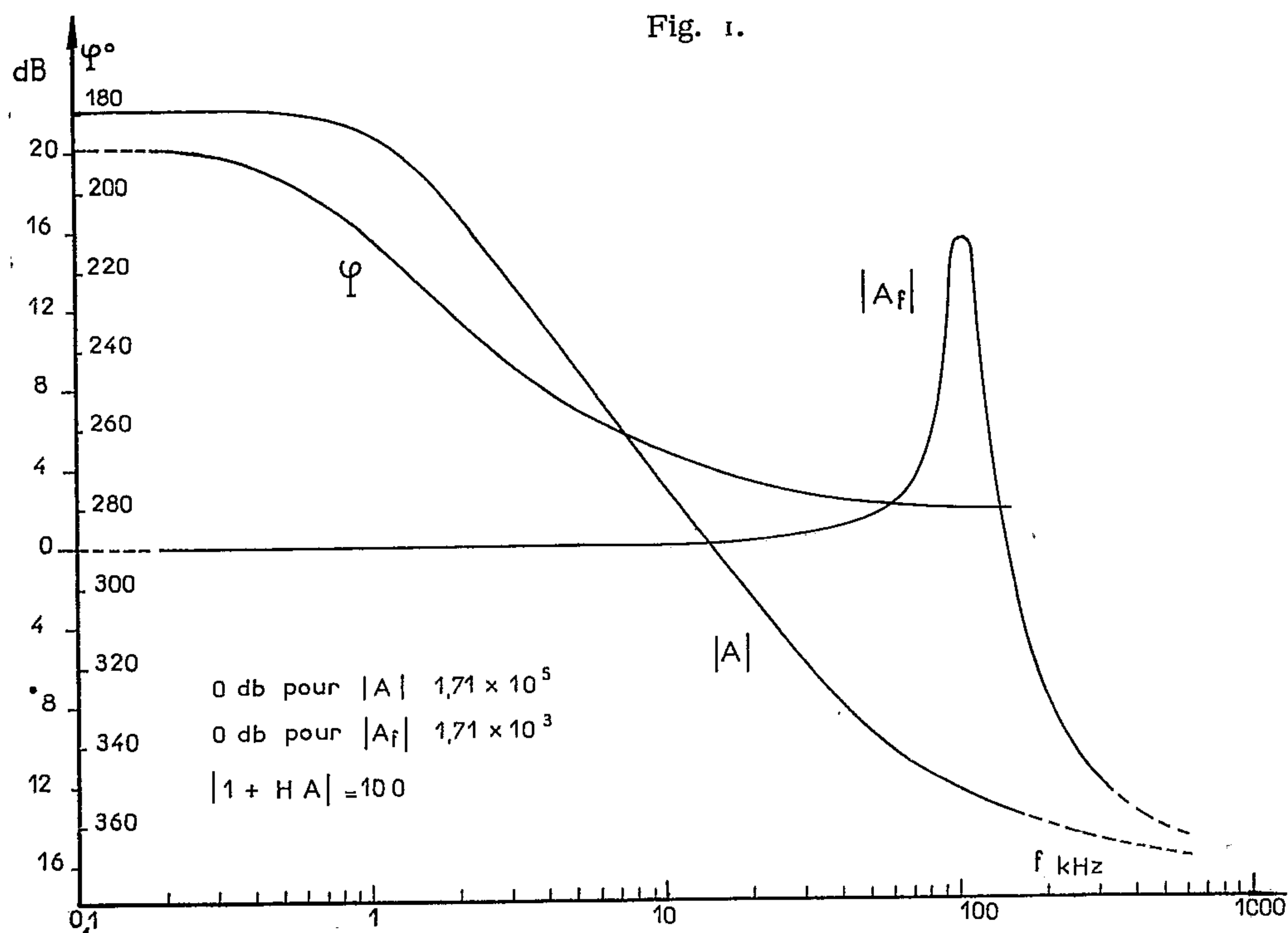
ÉLECTRONIQUE. — *Sur un effet non linéaire dans les amplificateurs à transistors avec réaction.* Note (*) de M. **Igor Gumowski**, transmise par M. Charles Camichel.

La distorsion engendrée ainsi que la réponse transitoire permettent d'attribuer l'effet non linéaire observé à une variation du temps de transit des porteurs du courant en fonction de la tension collecteur.

Dans les amplificateurs à transistors fonctionnant à un taux de réaction élevé apparaît un effet non linéaire qui réduit considérablement la marge de stabilité disponible ([1]). Par rapport à la marge de stabilité calculée à partir du circuit équivalent classique à paramètres constants, cette réduction peut s'évaluer à un minimum de 20 dB. Il serait donc utile de connaître le mécanisme physique susceptible d'expliquer cette réduction.

Considérons, en effet, la réponse en fréquence mesurée d'un amplificateur de ce type ([1]) (*fig.* 1). D'après les caractéristiques sans réaction, $|A|$ et $\varphi = \arg A$, on s'attendrait à une amplitude avec réaction $|A_f|$

Fig. 1.

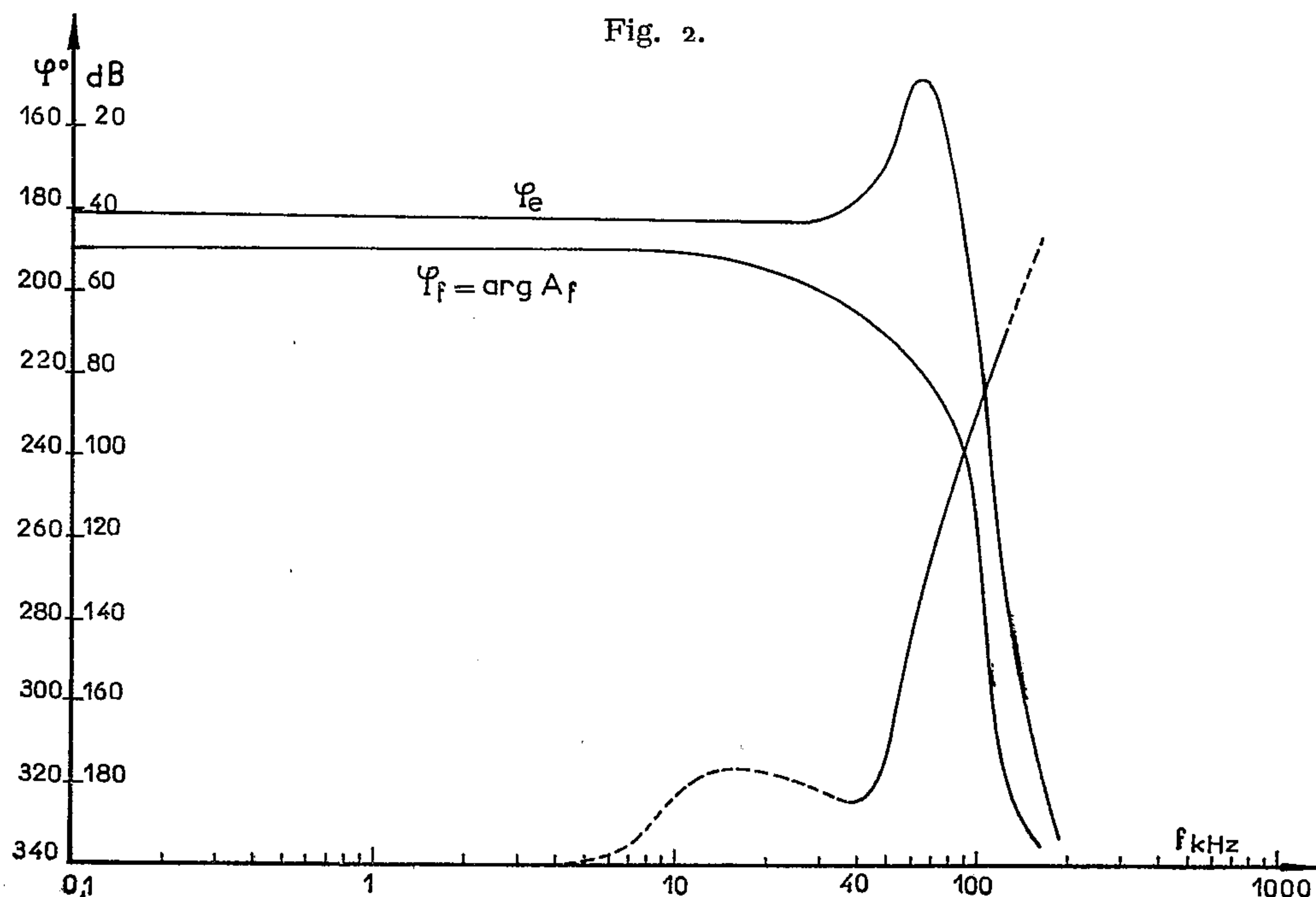



tout à fait différente de celle qu'on obtient effectivement, et qui est également tracée sur la figure 1. La caractéristique de phase $\varphi_f$, mesurée avec réaction, est reproduite sur la figure 2. Si l'amplificateur était linéaire, on devrait plutôt obtenir la courbe $\varphi_e$, transformée de Hilbert de $\log|A_f|$

obtenue en évaluant numériquement l'intégrale

$$\varphi_e = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\log|A_f|}{du} \log \operatorname{ctg} h \frac{u}{2}\, du, \qquad u = \log\frac{f}{fe}.$$

Fig. 2.




Or, comme on peut le voir sur la figure 2, la phase $\varphi_e$, calculée avec l'hypothèse linéaire, diffère considérablement de la phase mesurée $\varphi_f$. Pour établir une corrélation entre cette différence et la non-linéarité, nous avons

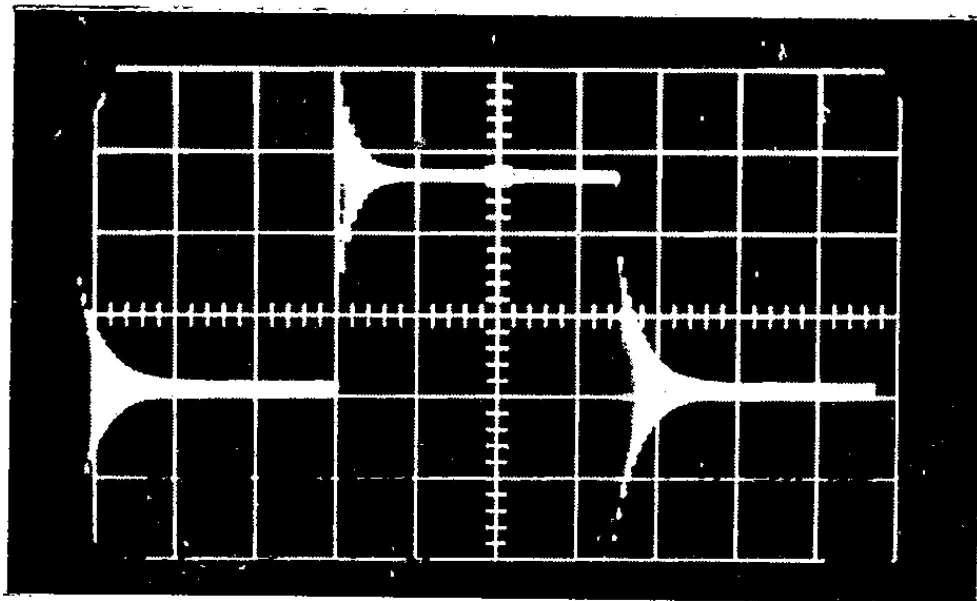


Fig. 3. — Période : 1 000 μs.

également représenté sur la figure 2, la distorsion engendrée dans l'amplificateur avec réaction. Par distorsion engendrée, on entend la somme quadratique moyenne de la distorsion harmonique, chaque harmonique étant divisé par le gain de l'amplificateur à la fréquence correspondante. On peut remarquer que la différence entre la phase calculée $\varphi_e$ et la phase mesurée $\varphi_f$ devient appréciable dès que la distorsion engendrée commence à croître d'une façon monotone.

La forme de la courbe de distorsion pour $f > 40$ kHz, et surtout l'allure de la réponse transitoire à une onde carrée (*fig.* 3 et 4) portent à croire que le phénomène principal responsable de l'effet non linéaire observé est la variation du temps de transit des porteurs du courant avec la tension collecteur des transistors. Cette variation du temps de transit se manifeste extrêmement peu sans réaction, parce que dans l'amplificateur considéré la tension collecteur ne varie pratiquement pas pour $f > 40$ kHz, $|A|$ étant très faible. Avec réaction, par contre, le gain en tension $|A_f|$

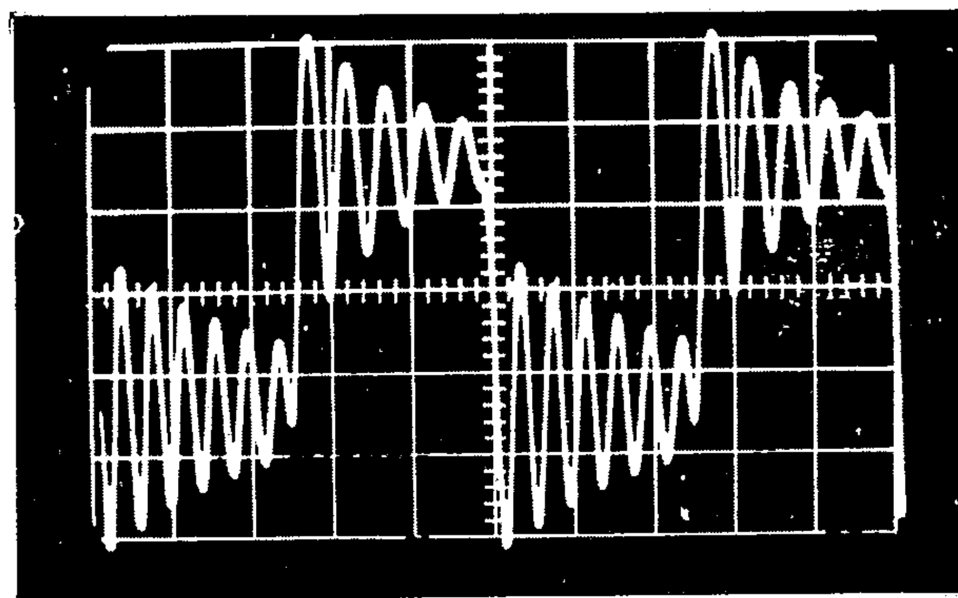


Fig. 4. — Période : 100 μs. Réponses à une onde carrée.

ne devient faible que pour $f > 170$ kHz, la variation de la tension collecteur étant forte pour $40 \leqq f < 170$ kHz. Il s'ensuit que la variation du champ électrique à la jonction collecteur modifie la distribution des charges à cette jonction, ce qui produit une modification de la longueur du parcours de diffusion, de la capacité de jonction et de la résistance de base. Or, une variation de ces trois paramètres affecte principalement le retard du signal, ce qui, pour une sinusoïde, se manifeste surtout par un changement de phase.

Si le mécanisme physique proposé est exact, une diminution du temps de diffusion doit entraîner une diminution du taux de recombinaison des trous et des électrons, donc une augmentation du courant collecteur et, pour une charge constante, une augmentation du gain en tension. Une telle augmentation du gain peut se constater expérimentalement.

Partant de l'hypothèse que l'effet non linéaire observé est surtout dû à une variation du retard, on peut montrer que le fonctionnement de l'amplificateur avec réaction est décrit par une équation de la forme

$$T_0\frac{du}{dt} = -u(t) - kHu(t-f) + V_e(t) + T_0\frac{dV_e}{dt}, \qquad u(0) = a,$$
$$f(u) = \tau_0 + \tau_1 u(t) + \tau_2 u^2(t) + \ldots,$$

où $T_0$, $k$, $a$, $\tau_0$, $\tau_1$, $\tau_2$, ... sont des constantes, $V_e(t)$ le signal d'entrée, $u(t) = V_e(t) - HV_S(t)$ l'erreur, et $V_S(t)$ le signal de sortie.

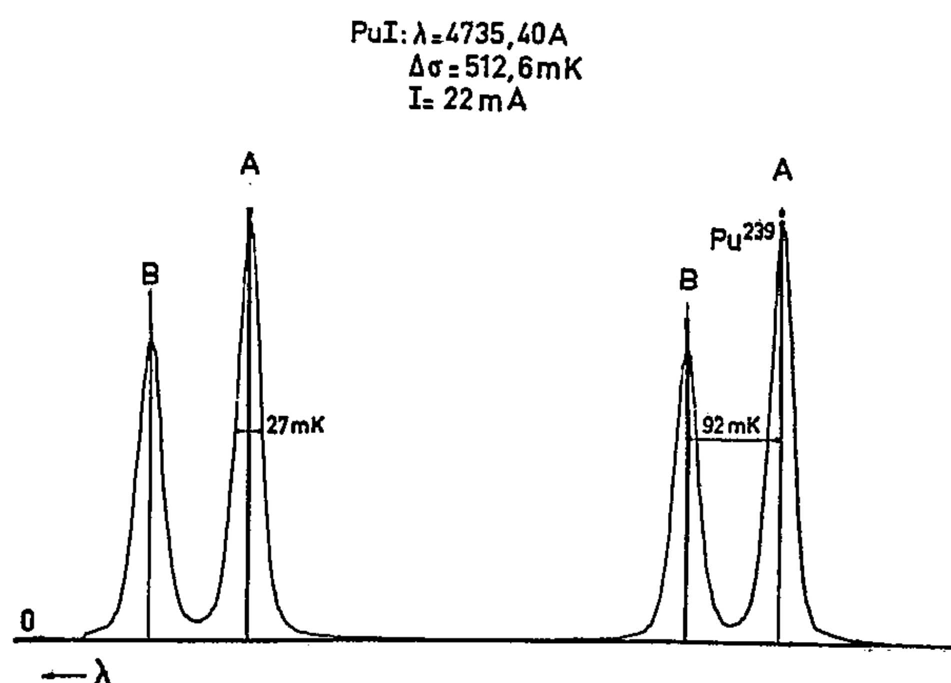
(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) GUMOWSKI, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2514.

SPECTROSCOPIE. — *Configuration électronique et structure hyperfine du plutonium* I. Note de M. **Simon Gerstenkorn**, présentée par M. Jean Lecomte.

La mesure précise des rapports des intensités des composantes de structure hyperfine des raies spectrales du plutonium I a été effectuée à l'aide du spectromètre Fabry-Perot photoélectrique. On en déduit les valeurs de J d'une trentaine de niveaux du spectre de Pu I, et ces valeurs conduisent à admettre la configuration $5f^6\,7s^2$ pour le terme fondamental de Pu I.

1. La configuration électronique du plutonium n'est pas bien connue; en effet, le spectre n'est pas classé, l'effet Zeeman du spectre d'arc du plutonium n'a pas encore été étudié et le multiplet fondamental n'est pas connu. Cependant, par analogie avec la configuration connue de l'uranium I ($f^3\,ds^2$) (1), on pouvait supposer probable la configuration $5f^5\,6d\,7s^2$ ou $5f^5\,6d^2\,7s$ (2), (3), (4). Mais, d'autre part, depuis la connaissance des configurations électroniques de l'americium I et II, établies par M. Fred et F. S. Tomkins (5), et par analogie avec la configuration du samarium I ($4f^6\,6s^2$), la configuration $5f^6\,7s^2$ apparaît également comme probable pour le terme fondamental du Pu I.




Exemple type d'enregistrement (Δσ, intervalle entre ordres).

La détermination des valeurs de J, soit par l'étude de l'effet Zeeman, soit par l'étude des rapports des intensités des composantes de structure hyperfine des raies spectrales du Pu I, permet de choisir entre les différentes possibilités. En effet, les configurations du type $f^5\,ds^2$ et $f^5\,d^2s$ conduisent à des séries complexes de multiplets dont les termes les plus bas sont respectivement $^7$K et $^9$L; ces derniers termes entraînent des valeurs de J au moins égales à 4, tandis que la configuration $f^6\,s^2$ conduit au terme $^7$F, avec des valeurs de J qui peuvent être égales à 0, 1, 2, 3, .... De même la configuration $f^6\,ds$ conduit au terme $^9$H, avec des valeurs de J

pouvant également être inférieures à 4 (J = 1, 2, 3, ... dans ce cas). Enfin, une autre possibilité, celle de la configuration $f^7 s$ conduit au terme $^9S_4$ et $^7S_3$ (5) avec des valeurs de J également peu élevées.

Il nous a donc paru intéressant, en l'absence de données sur l'effet Zeeman du spectre du Pu I, de mesurer le rapport des intensités des composantes de structure hyperfine des raies du Pu I, afin d'évaluer les valeurs de J.

2. Les mesures d'intensité des composantes de structure hyperfine ont été effectuées à l'aide du spectromètre Fabry-Perot photoélectrique (6), la source étant une cathode creuse contenant du plutonium métal, refroidie à l'azote liquide. Les rapports d'intensités pouvaient être mesurés avec une incertitude inférieure à 1,5 %.

Cette précision est suffisante pour permettre de déduire avec certitude les valeurs des deux J, si toutes les composantes sont résolues (4 au maximum puisque I = 1/2). Ce cas, où toutes les composantes sont résolues ou du moins identifiables, est désigné par la lettre *a* dans le tableau à côté des valeurs des deux J déduites au moyen des relations classiques liant les intensités aux J. Dans le cas où l'un des niveaux présente une structure hyperfine négligeable (cas *b* dans le tableau), on observe deux composantes dont le rapport des intensités est simplement égal à (J+1)/J, J correspondant alors au niveau responsable de la structure hyperfine observé. Reste le cas intermédiaire : on ne peut résoudre toutes les composantes et la structure hyperfine d'aucun des niveaux ne peut être considérée comme négligeable. Le rapport des intensités des deux composantes observées sera alors compris entre deux limites qui sont celles des deux cas précédents. Ce cas sera désigné par la lettre *c*.

Le tableau ci-dessous résume les rapports mesurés des intensités des composantes de structure hyperfine de 23 raies et les valeurs de J déduites de ces mesures. Dans une publication ultérieure, nous indiquerons les distances entre les composantes de structure hyperfine et la valeur du déplacement isotopique.

| Longueur d'onde (Å). | Rapports mesurés des composantes hyperfines. | Valeurs de J. | | Longueur d'onde (Å). | Rapports mesurés des composantes hyperfines. | Valeurs de J. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 206,47... | 1,98 ± 0,03 | 1 | *b* | 5 498,47... | 1,54 ± 0,02 | 2 | *c* |
| 4 269,76... | 1,49 ± 0,01 | 2 | *b* | 5 537,56... | 1,25 ± 0,03 | 3 ou 4 | *c* |
| 4 468,58... | 1,51 ± 0,02 | 2 | *b* | 5 549,59 .. | 1,46 ± 0,02 | 2 et 3 | *a* |
| 4 504,92... | 1,60 ± 0,02 | 2 | *c* | 5 561,98... | 1,28 ± 0,02 | 3 et 4 | *c* |
| 4 553,45... | 1,43 ± 0,03 | 2 | *c* | 5 592,49... | 1,87 ± 0,05 | 2 et 1 | *a* |
| 4 636,36... | 2,01 ± 0,03 | 1 | *b* | 5 630,46... | 2,08 ± 0,03 | 1 | *b* |
| 4 646,16... | 1,49 ± 0,03 | 2 | *b* | 5 667,50... | 1,57 ± 0,03 | 2 et 2 | *a* |
| 4 689,56... | 1,52 ± 0,02 | 2 | *b* | 5 712,42... | 1,81 ± 0,03 | 1 | *c* |
| 4 712,76... | 1,51 ± 0,02 | 2 | *b* | 5 733,15... | 1,42 ± 0,01 | 3 et 2 | *a* |
| 4 735,40... | 1,42 ± 0,02 | 2 | *c* | 5 839,04... | 1,40 ± 0,02 | 3 | *c* |
| 4 814,44... | 1,31 ± 0,02 | 3 | *b* | 5 864,88... | 1,99 ± 0,03 | 1 | *b* |
| 5 381,00... | 1,87 ± 0,05 | 1 | *c* | | | | |

Le tableau montre l'existence d'au moins une trentaine de niveaux, pour lesquels J peut être égal à 0, 1, 2 et 3. Les raies spectrales, issues de ces niveaux, sont parmi les plus intenses émises par le four King (7), et elles sont émises également par la cathode creuse sous faible courant (inférieur à 50 mA). Il en résulte qu'une configuration en $f^6$ entraînant l'existence des termes $^7F$, $^9H$ (ou $^9S_4$ et $^7S_3$ pour $f^7$), pour lesquelles les valeurs de J peuvent être égales à 0, 1, 2, 3, ..., est probablement une des configurations fondamentales du plutonium en contradiction avec une prévision de W. F. Meggers (2).

D'autre part, la plupart des raies enregistrées ne présentent que deux composantes : cela est dû au fait que la séparation hyperfine de l'un des niveaux est très faible ou nulle. On sait qu'une configuration en $s^2$ ne présente pas de structure hyperfine. La configuration $f^6\,s^2$ apparaît donc comme bien probable, contrairement aux conclusions de Van den Berg et Klinkenberg (3) et de Striganov et al. (4) et en accord avec un résultat obtenu récemment par résonance magnétique (8).

De plus, la connaissance des valeurs de J des divers niveaux permettra, espérons-nous, de préciser davantage le multiplet fondamental de Pu I, en contribuant à la classification du spectre.

(1) C. C. Kiess, C. J. Humphreys et D. D. Laun, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 37, 1946, p. 57.

(2) W. F. Meggers, *Science*, 105, 1947, p. 514.

(3) Van den Berg et P. F. A. Klinkenberg, *Physica*, 20, 1954, p. 461-480.

(4) A. R. Striganov, I. A. Korostyleva et Yu P. Dontsov, *J. Exper. Theoret. Phys. U. S. S. R.*, 28, 1955, p. 471-479.

(5) M. Fred et S. Tomkins, *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, n° 12, 1957, p. 1076-1087.

(6) P. Jacquinot et Dufour, *J. Recherches C. N. R. S.*, 1948; J. Brochard, R. Chabbal, H. Chantrel et P. Jacquinot, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 433; J. Blaise, *Thèse* (*Ann. Phys.*, 3, 1958, p. 1019).

(7) L. Bovey, *Spectrochimica Acta*, 10, 1958, p. 383-394.

(8) J. C. Hubbs, R. Marrus, W. A. Nierenberg et J. L. Worcester, *Physical Review*, 109, 1958, p. 390-398.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue et Commissariat à l'Énergie Atomique, Saclay.*)

SPECTROSCOPIE. — *Déplacements isotopiques dans le spectre de l'uranium.* Note (*) de Mme **Michèle Diringer**, présentée par M. Jean Lecomte.

On donne, mesurés au spectromètre Fabry-Perot enregistreur, les déplacements isotopiques de quelques raies d'arc de l'uranium, puis on déduit des résultats quelques remarques sur les configurations électroniques des termes impairs les plus profonds.

Une étude systématique du déplacement isotopique dans le spectre d'arc de l'uranium est actuellement en cours : nous donnons ici le résultat des mesures pour quelques raies. Le spectre est étudié à l'aide d'un spectromètre Fabry-Perot enregistreur, avec, comme source, une cathode creuse à azote liquide, le néon ou l'argon servant à produire la décharge, avec une intensité de 10 à 30 mA suivant les cas. L'uranium est pris sous forme d'oxyde $UO_3$ : l'échantillon utilisé le plus souvent est enrichi à 21 % en $^{235}U$ (1); il a été plusieurs fois nécessaire de travailler avec de l'uranium naturel, pour éliminer toute ambiguïté dans les régions où les transitions apparaissent très proches les unes des autres.

Le tableau donne, en millikaysers (2), la liste des déplacements isotopiques mesurés, avec la convention de signe suivante : le déplacement isotopique est négatif si la fréquence de l'isotope le plus lourd reste inférieure à celle de l'isotope le plus léger; c'est le cas général pour le spectre de l'uranium.

La classification de Kiess, Humpreys et Laun (3) a servi de base à ce travail, base à laquelle s'ajoutent quelques raies intenses, parmi celles données par Bovey et Wise (4); elles sont précédées du signe I.

La précision des résultats dépend de la structure hyperfine due au moment magnétique de $^{235}U$ : si elle est négligeable, ou si elle est au contraire assez large pour que, sur les huit composantes de la structure complète, trois au moins soient résolues, la position du centre de gravité se détermine avec précision ($\simeq$ 1 mK); c'est le cas de la raie 5 915. En général, la structure reste non résolue et n'entraîne qu'un élargissement : les résultats sont donc compris entre des limites d'erreur variables avec cet élargissement et pouvant atteindre $\pm$ 20 mK si l'élargissement, considérable, demeure insuffisant pour déterminer le centre de gravité.

Beaucoup de résultats se groupent, à $\pm$ 15 mK près, autour des valeurs suivantes : — 380, — 330, — 280, — 200, — 50 et + 130 mK; d'où des types de transitions, donc de termes, appartenant à des configurations électroniques différentes.

D'autre part, si l'on groupe les transitions qui font intervenir le même terme supérieur, on peut alors, à l'intérieur de chaque groupe, comparer entre eux les déplacements isotopiques des termes inférieurs; les résultats sont en accord, à l'intérieur des limites d'erreur données. En appe-

lant $\Delta T$ (T) le déplacement isotopique du terme T, on a

$$\Delta T({}^5L_6^0) \simeq \Delta T({}^5K_5^0) \simeq \Delta T(A_7^0) \simeq \Delta T(A_3^0) \simeq \Delta T({}^5I_4^0) = X,$$
$$\Delta T({}^5K_6^0) \simeq X + 15,$$
$$\Delta T({}^7M_6^0) \simeq X - 550,$$
$$\Delta T(C_7^0) \simeq X - 520.$$

TABLEAU.

| λ (Å). | Déplacement isotopique. | | Classification. |
|---|---|---|---|
| 3876,13... | −345 | *b* | ${}^5L_6^0-257_6$ |
| 3894,12... | −365 | *b* | ${}^5L_6^0-256_7$ |
| 3926,22... | −265 | *b* | ${}^5L_6^0-254_6$ |
| 4005,21... | −147 | *a* | ${}^5I_4^0-294_3$ |
| I 4005,70... | −430 | *a* | |
| 4042,76... | −287 | *a* | ${}^5K_5^0-253_6$ |
| 4047,62... | −438 | *b* | ${}^5K_5^0-253_5$ |
| 4091,64... | −183 | *a* | ${}^5L_6^0-244_6$ |
| 4153,97... | −430 | *b* | ${}^5L_6^0-240_7$ |
| 4156,66... | −375 | ± 1 | ${}^5K_5^0-246_6$ |
| 4160,95... | −132 | *b* | ${}^5L_6^0-240_6$ |
| 4162,43... | −372 | *b* | $A_7^0-278_8$ |
| 4180,31... | −255 | *b* | ${}^5K_5^0-245_5$ |
| 4191,94... | −290 | *b* | ${}^5L_6^0-238_7$ |
| 4198,22... | −187 | *a* | ${}^5K_5^0-244_6$ |
| 4222,37... | −350 | *a* | $A_7^0-274_8$ |
| 4288,84... | 0 | ± 20 | ${}^7M_6^0-295_6$ |
| I 4306,82... | −425 | *b* | ${}^5L_6^0-232_5$ (*) |
| 4309,17... | −270 | *b* | $B_3^0-303_4$ |
| 4309,68... | −170 | *b* | ${}^5L_6^0-231_7$ |
| 4313,13... | −510 | *b* | $A_7^0-269_8$ |
| 4328,73... | −265 | *b* | ${}^5K_5^0-237_6$ |
| 4335,73... | − 78 | *a* | ${}^5L_6^0-230_7$ |
| 4355,75... | −405 | *a* | ${}^5K_5-235_6$ |
| 4362,05... | −235 | *a* | ${}^5L_6-229_7$ |
| 4372,76... | −330 | *a* | ${}^5L_6^0-228_6$ |
| 4383,27... | −316 | *a* | $A_7^0-266_7$ |
| 4393,60... | −205 | *a* | ${}^5L_6^0-227_6$ |
| 4426,94... | −280 | *b* | ${}^5L_6^0-225_6$ |
| 4430,08... | −185 | *a* | ${}^5K_5^0-231_4$ |
| 4440,74... | −515 | *a* | $A_7^0-263_8$ |
| 4448,33... | −340 | *b* | $A_7^0-262_7$ |
| I 4453,20... | +135 | *b* | |
| I 4458,70... | −195 | *b* | |
| 4469,32... | −160 | *b* | ${}^5L_6^0-223_7$ |
| 4476,46... | −330 | *a* | ${}^5K_6^0-266_7$ |
| 4494,71... | −334 | *b* | ${}^5K_5^0-228_6$ |
| 4516,73... | −205 | ± 1 | ${}^5K_5^0-227_6$ |
| 4551,98... | −270 | *a* | ${}^5K_5^0-225_6$ |
| 4576,64... | −194 | *a* | ${}^5K_5^0-224_6$ |
| 4631,62... | −340 | *a* | ${}^5L_6^0-215_6$ |
| 4756,81... | −345 | *a* | ${}^5K_6^0-216_5$ |
| 4768,66... | −342 | *a* | ${}^5K_5^0-215_6$ |
| 4773,43... | −290 | *b* | ${}^5L_6^0-209_6$ |
| 4777,67... | −230 | *b* | ${}^5K_5^0-215_4$ |
| 4810,90... | −174 | *b* | $A_7^0-245_8$ |
| 4815,71... | −460 | *b* | $A_7^0-245_7$ (*) au lieu de $B_8^0-314_8$ |
| 4885,15... | −280 | *b* | ${}^5L_6^0-204_7$ |
| 4910,33... | +240 | ± 20 | ${}^7M_6^0-266_7$ |
| 4928,44... | −475 | *b* | ${}^5K_6^0-245_7$ |
| 4944,52... | −380 | *b* | ${}^5L_6^0-202_6$ |
| 4967,33... | −322 | ± 20 | $A_7^0-239_8$ |
| 5011,42... | −365 | *a* | ${}^5K_5^0-205_4$ |
| 5027,38... | −411 | ± 1 | ${}^5L_6^0-198_7$ |
| 5053,35... | ≦ − 45 | − 6 | ${}^5L_6^0-197_6$ |
| 5063,77... | −270 | *b* | $A_7^0-235_7$ |
| 5088,29... | −230 | *b* | ${}^5L_6^0-196_5$ |
| 5101,01... | −390 | *a* | ${}^5K_5^0-202_6$ |
| 5164,14... | +170 | *a* | $C_7^0-274_8$ |
| 5216,92... | ≦ − 40 | − 6 | ${}^5K_5^0-197_6$ |
| 5280,38... | −230 | ± 20 | ${}^5L_6^0-189_5$ |
| 5280,54... | − 98 | *b* | ${}^5K_5^0-195_4$ |
| 5308,54... | −142 | ± 20 | $A_7^0-226_7$ |
| 5322,78... | − 95 | *b* | ${}^5K_6^0-230_7$ |
| 5322,82... | −280 | *b* | $A_7^0-225_6$ (*) |
| 5329,25... | +130 | *b* | ${}^5L_6^0-187_6$ |
| 5329,27... | −420 | *a* | ${}^5I_4^0-232_5$ (*) |
| 5336,54... | −187 | *a* | ${}^5I_4^0-231_4$ |
| 5341,50... | − 85 | *a* | $A_3^0-225_4$ |
| 5431,35... | −222 | *b* | ${}^5L_6^0-184_5$ |
| 5496,43... | −210 | *b* | ${}^5K_6^0-224_6$ |
| 5500,69... | ≦ − 45 | − 6 | $A_5^0-297_4$ |
| 5511,49... | +133 | *b* | ${}^5K_5^0-187_6$ |
| 5564,17... | −370 | ± 20 | $A_7^0-218_6$ |
| 5620,78... | −234 | *b* | ${}^5K_5^0-184_5$ |
| 5915,40... | −280 | ± 1 | ${}^5L_6^0-169_7$ |
| 5971,50... | −160 | *a* | ${}^5K_5^0-173_6$ |
| 5986,10... | −360 | *b* | $A_3^0-205_4$ |

*Notes :* (*) Nouvelle classification, $232_5 = 23212{,}46\ \text{cm}^{-1}$; *a*, incertitude $\pm 3$ mK; *b*, incertitude $\pm 6$ mK.

Ces mesures justifient l'attribution, proposée par Kiess et al., des configurations $f^3\,ds^2$ aux termes ${}^5L_6^0$, ${}^5K_5^0$, ${}^5K_6^0$ d'une part, et $f^3\,ds^2$ aux termes ${}^7M_6^0$ et $C_7^0 = {}^7M_7^0$; on peut de même affirmer que $A_7^0 = {}^5L_7^0$ et $A_3^0 = {}^5H_3^0$ appartiennent aussi à la configuration $f^3\,ds^2$.

Les résultats sont en accord avec ceux de Korostyleva et Striganov (5), qui ont publié récemment des mesures faites à l'aide d'un Fabry-Perot, pour les 14 raies communes de notre liste. Pour 64 raies, les résultats ont également été vérifiés par Blaise (6) à l'aide du grand spectrographe à réseau d'Argonne National Laboratory; plusieurs classifications nouvelles provenant de ce travail ont été incluses ici. Il est difficile de comparer nos résultats avec ceux de Richards et Crew (7), qui ont mesuré les déplacements isotopiques de nombreuses raies, mais avec une précision inférieure à la nôtre.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) Échantillon fourni par le Commissariat à l'Énergie atomique. Le rapport d'abondance a été mesuré sur la raie 4 516 Å qui ne présente pratiquement pas de structure hyperfine.

(2) 1 millikayser = $10^{-3}$ cm$^{-1}$.

(3) C. C. KIESS, C. J. HUMPREYS et D. D. LAUN, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 37, 1946, p. 57.

(4) L. BOVEY et H. WISE, *A. E. R. E.*, C/R 2 766, 1959.

( ) L. A. KOROSTYLEVA et G. A. STRIGANOV, *Optika i Spektroskopiia*, 7, 1959, p. 137.

(6) J. BLAISE, Communication personnelle.

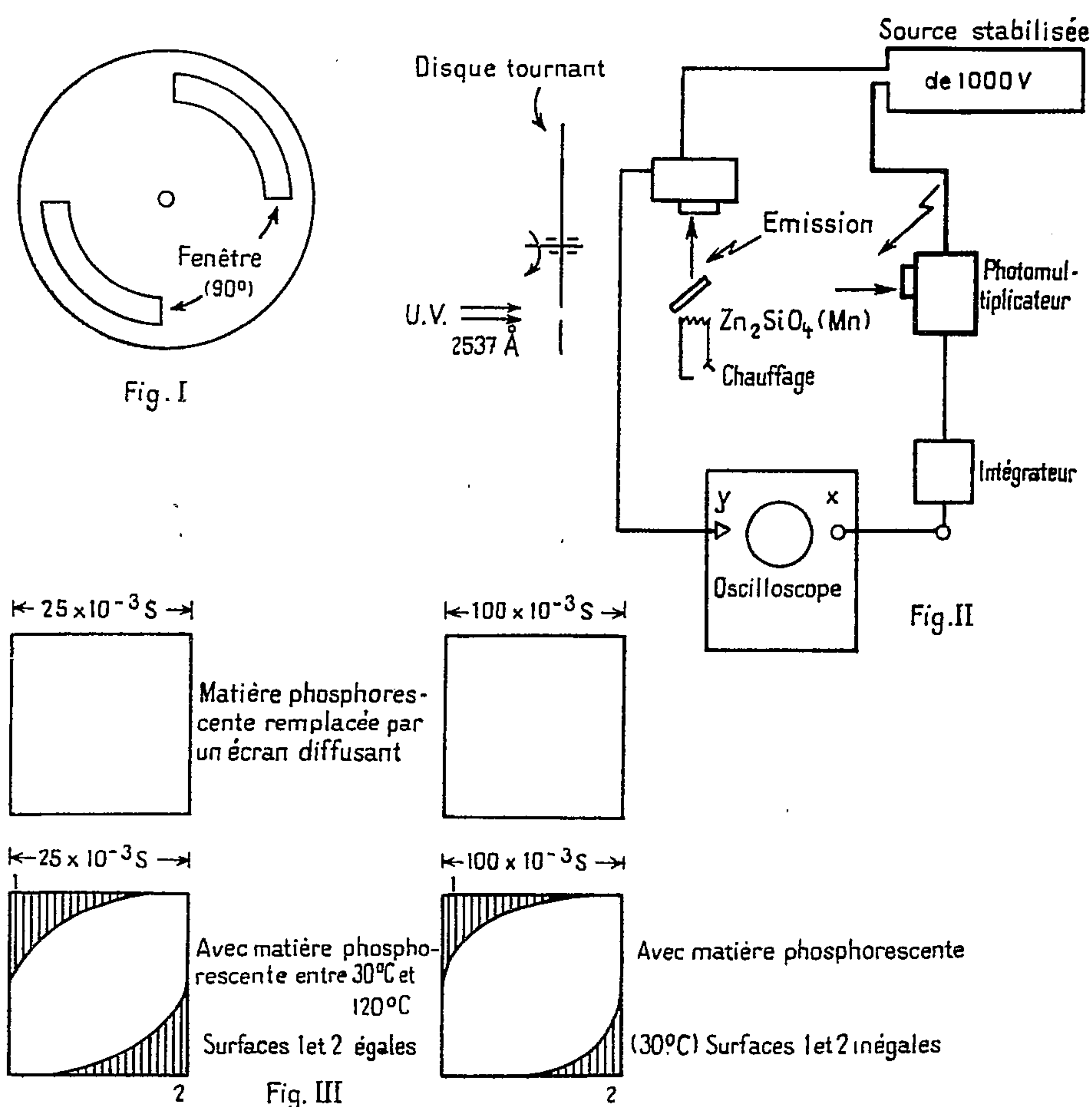
(7) E. W. T. RICHARDS et M. D. CREW, *A. E. R. E.*, R 2 941, 1959.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES RADIATIONS. — *Relation entre la diminution du rendement quantique et la loi d'émission du silicate de zinc activé par le manganèse.* Note de MM. **Hector A. Arduino**, **Juan C. Guerci** et **Andréa Levialdi**, présentée par M. Paul Pascal.

Les courbes d'extinction de cette émission ont déjà été étudiées par Johnson et par Fonda.

Au moyen d'un disque tournant (*fig.* 1) nous avons réalisé, soit une période d'excitation de $25.10^{-3}$ s et une égale période sans excitation, soit deux périodes (d'excitation et d'extinction) de $100.10^{-3}$ s chacune



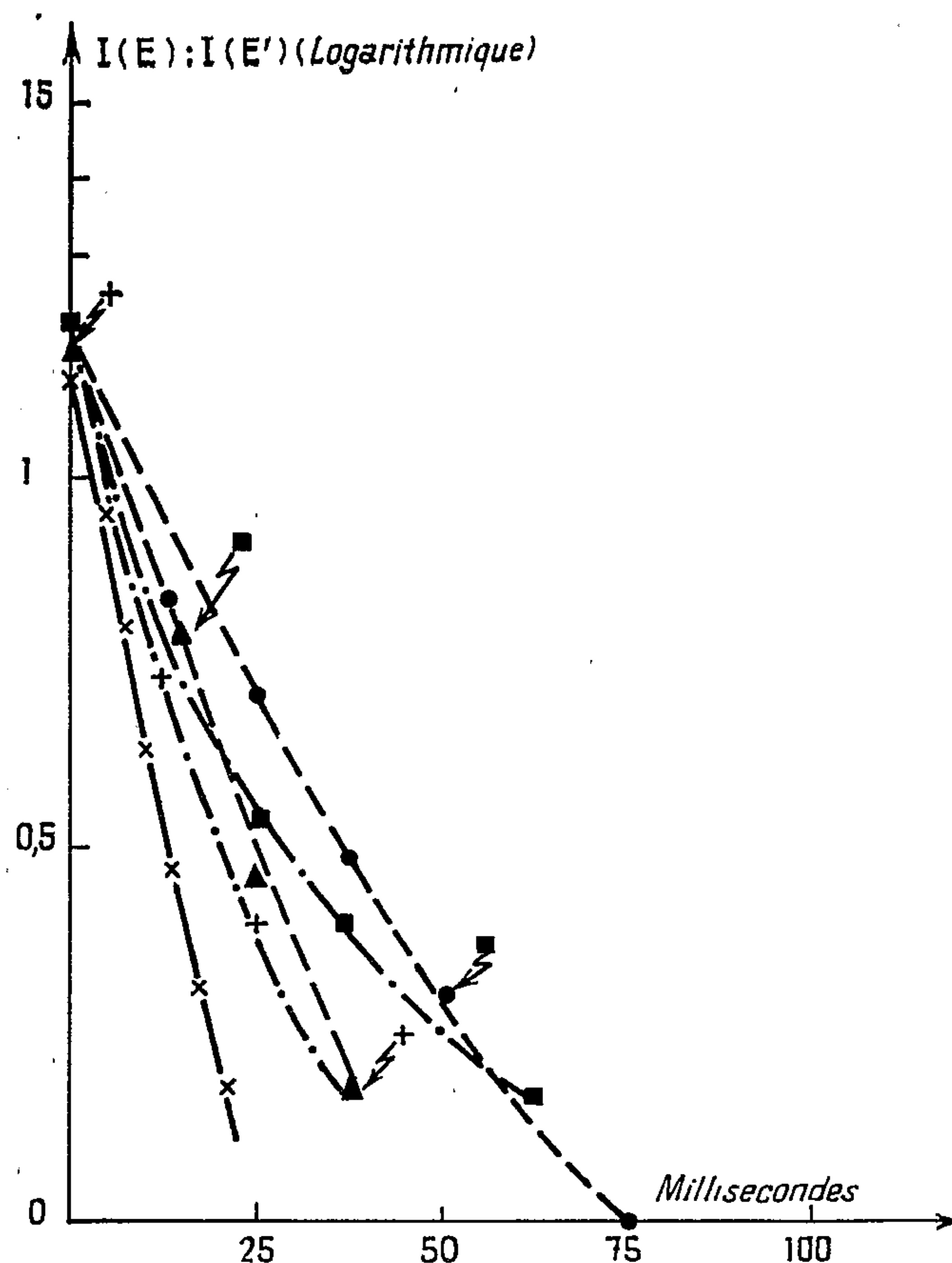

(excitation par onde carrée). La longueur d'onde utilisée est $\lambda = 2\,537$ Å émise par un « germicide tube ».

Sur chacune des deux cellules photomultiplicatrices modèle du courant R. C. A. 1 P 21 (*fig.* 2) tombe un faisceau lumineux : le premier provenant de la source excitatrice (résidu visible) et le deuxième constitué par l'émission de la matière phosphorescente.

La réponse de la première cellule est intégrée et la résultante (onde triangulaire) est utilisée comme tension de balayage sur la coordonnée X d'un oscilloscope. La réponse de la cellule qui reçoit l'émission de la matière phosphorescente est directement appliquée à la coordonnée Y de l'oscilloscope.

Si la matière phosphorescente ne présentait aucune inertie optique, on observerait un carré sur l'écran de l'oscilloscope. En effet, si on lui substitue une surface diffusante on observe un carré (*fig.* 3).

Si l'on introduit la matière phosphorescente on obtient un cycle dont l'éloignement par rapport à la forme carrée dépend du retard entre l'excitation et l'émission.




× Courbe sous excitation coïncidante avec celle sans excitation (25 ms), 30 et 100° C.

● » » » (100 ms) } 100° C.
▲ » sans » (100 ms) }

■ » sous » (100 ms) } 70° C.
★ » sans » (100 ms) }

On a pu observer ainsi que les deux branches du cycle (émission sous excitation et émission sans excitation) sont rigoureusement symétriques entre 30 et 120° C, tant que la période est de $25.10^{-3}$ s.

Ceci montre que, dans ces conditions, la diminution du rendement quantique est absente.

On a pu observer que l'origine du cycle coïncide toujours avec l'origine des coordonnées. L'émission thermique n'apparaît donc pas à l'échelle de notre expérience.

En modifiant la température, entre les limites indiquées plus haut, la forme des branches du cycle ne change pas.

Les deux branches représentent un processus monomoléculaire. (On a, en effet, deux droites superposées dans un graphique semi-logarithmique).

La même expérience faite avec des périodes d'excitation et d'extinction de $100.10^{-3}$ s montre :

*a.* une dissymétrie entre les deux branches (« quenching ») variable avec la température;

*b.* les courbes d'émission qui sont logarithmiques jusqu'à $25.10^{-3}$ s à toutes températures, s'éloignent de cette loi simple pour devenir plus compliquées pour des temps plus longs;

*c.* à partir de 100° C les deux courbes redeviennent des droites (en représentation semi-logarithmique) et cessent de coïncider. Il apparaît donc une diminution du rendement quantique.

*Conclusion.* — Une distribution homogène de « trappes » provoque une émission monomoléculaire à toutes températures. Le « quenching » (c'est-à-dire le fait qu'une partie de l'énergie absorbée par la matière phosphorescente n'est pas réémise par luminescence) agit sur des trappes de vie moyenne longue en réduisant leur vie, ce qui explique l'augmentation de l'émission à partir de $25.10^{-3}$s.

Quand la vie moyenne est réduite à une valeur infime, elle apparaît nulle dans notre expérience. Ceci se passe à partir de 100° C et donne comme résultat une nouvelle droite dans une représentation semi-logarithmique. En effet, la distribution en profondeur des « trappes » reste homogène, mais elle s'étend sur une gamme de profondeurs moins grande, ou encore il y a peu de « trappes » et beaucoup d'électrons.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(*Departamento de Fisica de la Universidad, de Buenos-Aires.*)

LUMINESCENCE. — *Calcul des spectres d'émission dans le modèle des courbes de configuration : Sur une interprétation physique simple des résultats.* Note (*) de M. **Daniel Curie**, présentée par M. Francis Perrin.

Par simple inspection du diagramme de configuration, on retrouve l'expression de la largeur des bandes d'émission et d'absorption, ainsi que leur variation avec la température. Ces résultats sont classiques, mais étaient établis auparavant par de longs calculs. On a aussi étudié le déplacement du maximum des bandes avec la température.

Le modèle des courbes de configuration, qui a déjà fait l'objet de nombreux travaux, permet de calculer les largeurs des spectres d'émission et d'absorption, les positions des maximums des bandes et leur dépendance envers la température. Il convient surtout dans le cas d'un centre très localisé, mais ce cas est généralement réalisé en luminescence cristalline.

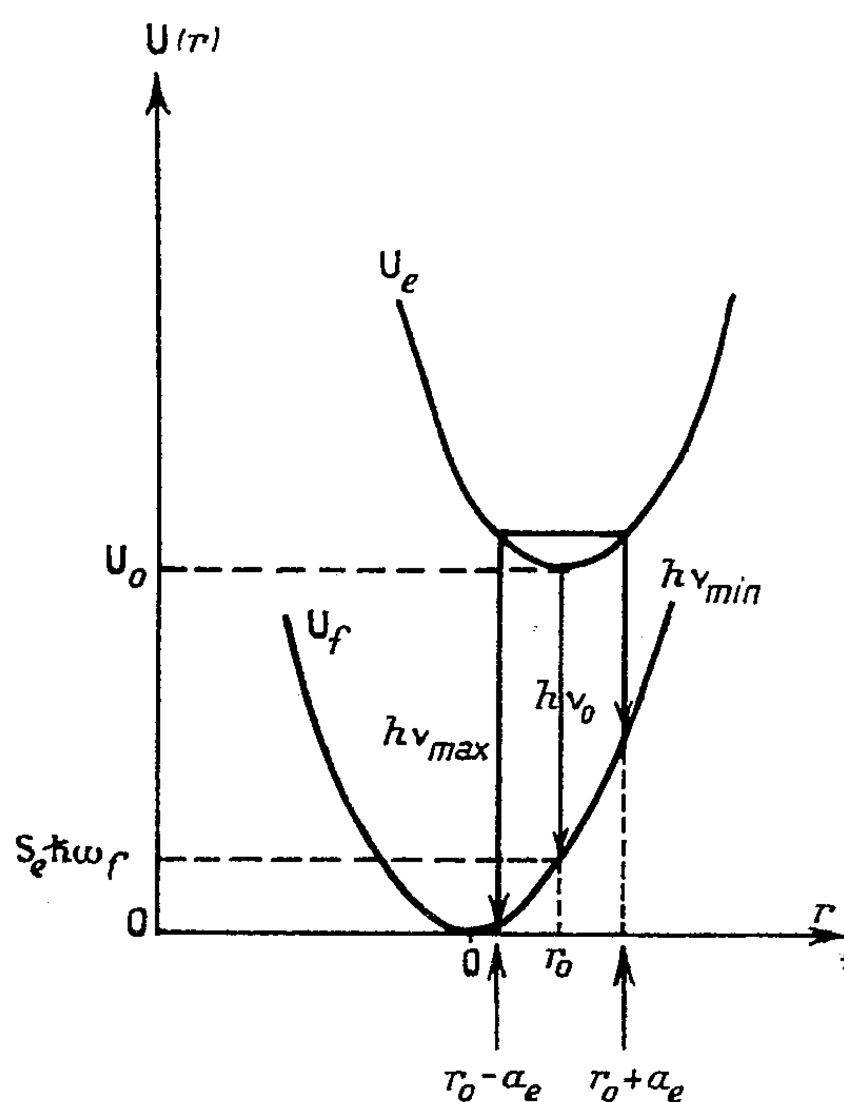



Fig. 1. — Schéma de courbes de configuration.
$\nu_0$ fréquence moyenne émise;
$\nu_{max}$ et $\nu_{min}$, position des « bords » de la bande d'émission.

Nous poserons $U_f(r)$ et $U_e(r)$ énergie potentielle de l'activateur en interaction avec le réseau (*fig.* 1), suivant qu'il est dans l'état fondamental ou dans l'état excité :

$$U_f(r) = \frac{1}{2} k_f r^2, \qquad U_e(r) = \frac{1}{2} k_e'(r - r_0)^2 + U_0,$$

$$\omega_f = \sqrt{\frac{k_f}{M}}, \qquad \omega_e = \sqrt{\frac{k_e}{M}};$$

M, masse des ions en vibration. La fréquence moyenne émise est $\nu_0$ :

$$h\nu_0(\text{émission}) = U_0 - \frac{1}{2}k_f r_0^2 = U_0 - S_e \hbar\omega_f,$$

$S_e$ est le nombre moyen de phonons émis après le photon. De même. la fréquence moyenne absorbée est

$$h\nu_0\ (\text{absorption}) = U_0 + \frac{1}{2}k_e r_0^2 = U_0 + S_a \hbar\omega_e.$$

1. *La largeur du spectre au zéro absolu* s'obtient sur ce diagramme sans aucun calcul d'élément de matrice ni de fonction d'onde. Évidemment, nous n'obtiendrons pas par là la *forme* du spectre (qu'on sait par ailleurs être gaussienne en première approximation) : cette forme ne peut s'obtenir qu'après calcul des probabilités de transition.

Soit $a_e = \sqrt{\hbar/M\omega_e}$ l'amplitude classique de la vibration des ions dans l'état excité, au point zéro d'énergie. La transition moyenne d'émission s'effectue dans la position $r = r_0$ des ions (principe de Franck et Condon); mais le spectre s'étend entre les deux fréquences $\nu_{\min}$ et $\nu_{\max}$, s'effectuant respectivement à $r = r_0 + a_e$ et $r = r_0 - a_e$. Si $a_e \ll r_0$ :

$$h\nu_{\max} = h\nu_0 + k_f r_0 a_e, \qquad h\nu_{\min} = h\nu_0 - k_f r_0 a_e.$$

Ces fréquences $\nu_{\max}$ et $\nu_{\min}$ sont celles pour lesquelles l'intensité lumineuse émise est réduite à la fraction $1/e$ de sa valeur au maximum. Car la probabilité de transition varie comme la probabilité de présence $\psi^2$ qui, pour un oscillateur harmonique dans l'état fondamental, est elle-même réduite à $1/e$ de sa valeur à l'origine lorsque l'élongation est égale à l'amplitude classique. Le moment $\sigma$ est donné par

$$(1) \qquad 2\sigma_e^2\ (\text{émission}) = k_f^2 r_0^2 a_e^2, \qquad 2\sigma_a^2\ (\text{absorption}) = k_e^2 r_0^2 a_f^2.$$

On transforme aisément ces expressions

$$(2) \qquad \sigma_e^2 = S_e \frac{(\hbar\omega_f)^3}{\hbar\omega_e}, \qquad \sigma_a^2 = S_a \frac{(\hbar\omega_e)^3}{\hbar\omega_f};$$

formules qui généralisent celle obtenue par Lax, Pekar et Krivoglaz :

$$\sigma^2 = S(\hbar\omega)^2,$$

dans le cas particulier $\omega_e = \omega_f = \omega$, d'où $S_a = S_e = S$ et $\sigma_a = \sigma_e = \sigma$.

2. *L'augmentation de largeur des bandes avec la température* est donnée par les formules bien connues :

$$(3) \qquad \sigma_e(T) = \sigma_e\ (0^\circ K)\left[\coth\frac{\hbar\omega_e}{2kT}\right]^{\frac{1}{2}}, \qquad \sigma_a(T) = \sigma_a\ (0^\circ K)\left[\coth\frac{\hbar\omega_f}{2kT}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Ces formules ont été établies en considérant les propriétés des sommes de Slater de l'oscillateur harmonique. Or, il suffit de substituer, dans (1),

à l'amplitude $a_e$, l'amplitude quadratique moyenne $\bar{a}_e(\mathrm{T})$, définie en posant :

$$\bar{a}_e^2 = \sum_{m=0}^{\infty} a_e^2(m) \frac{e^{-\frac{m\hbar\omega_e}{k\mathrm{T}}}}{\sum_0^{\infty} e^{-\frac{m\hbar\omega_e}{k\mathrm{T}}}},$$

$a_e(m)$ amplitude de la vibration dans l'état $m$ :

$$\frac{1}{2} k_e a_e^2(m) = \left(m + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_e$$

(somme pondérée par un facteur de Boltzmann). Le calcul est immédiat et donne

$$\bar{a}_e(\mathrm{T}) = a_e\left[\coth\frac{\hbar\omega_e}{2k\mathrm{T}}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

3. *Le déplacement du maximum des bandes avec la température* résulte de la superposition de divers phénomènes complexes. L'intensité d'émission (énergie lumineuse) est donnée par

$$\mathrm{I}(h\nu) = \frac{64\pi^4\nu^4}{3c^3}\mathrm{G}(h\nu).$$

C'est en réalité l'élément de matrice G qui est sensiblement gaussien :

$$\mathrm{G}(h\nu) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{(h\nu - h\nu_0)^2}{2\sigma^2}\right].$$

Pratiquement le facteur $\nu^4$ conserve la forme gaussienne des spectres; mais le maximum est déplacé vers les grandes fréquences :

$$h\nu(\text{maximum d'émission}) = h\nu_0 + 4\frac{\sigma_e^2}{h\nu_0} + \ldots,$$

$$h\nu(\text{maximum d'absorption}) = h\nu_0 + \frac{\sigma_a^2}{h\nu_0} + \ldots.$$

Les termes obtenus en raffinant le calcul de $\mathrm{G}(h\nu)$ ont même dépendance envers T, mais avec un coefficient environ 10 fois plus petit. Ce calcul suppose que $\mathrm{U}_0$ et $r_0$ restent inchangés quand T varie, ce qui n'a lieu que dans le cas d'un centre conservant une individualité marquée dans le cristal : $CaWO_4$, $MgWO_4$, KBr (Tl), etc.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Sur les fautes d'empilement dans les couches d'or obtenues par évaporation sous vide.* Note de M. Jacques Despujols, présentée par M. Francis Perrin.

Les mêmes échantillons ont été examinés au microscope électronique et par diffraction des rayons X; des fautes d'empilement ont pu être décelées; leur nombre est variable avec les échantillons; la mesure du déplacement des raies X permet d'estimer ce nombre s'il est assez élevé; dans le cas contraire, on peut le déterminer directement sur les micrographies électroniques.

Des couches minces ont été préparées par évaporation thermique d'or pur et condensation sur des faces de clivage fraîches de sel gemme chauffé; la présente Note a pour but de donner quelques résultats préliminaires sur l'observation des fautes d'empilement.

1. Microscopie électronique. — Les couches d'or, après avoir été décollées du sel gemme, ont été recueillies sur des grilles porte-objet et examinées au microscope électronique JEM 5 G.

*a.* Pour des couches monocristallines (obtenues à 400°) dont l'orientation est « parallèle » à celle du cristal de sel gemme, les fautes d'empilement sont facilement observables ([1]); leurs traces sont parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$ (*fig.* 1 et 2), et leur structure est conforme à la théorie et aux observations de Whelan et Hirsch ([2]); de leur largeur $d$ lue sur le cliché, on peut déduire facilement l'épaisseur $e$ des couches.

Les lames homogènes les plus minces (d'épaisseur moyenne comprise entre 200 et 500 Å) sont parsemées de trous, dont les bords sont souvent parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$ (*fig.* 1). Les fautes d'empilement prennent en général naissance au bord de l'un de ces trous et se terminent, soit sur un autre trou, soit sur une autre faute, soit encore sur un petit segment de dislocation partielle. On peut suivre à l'œil, sur l'écran fluorescent du microscope, en utilisant une forte illumination, la création et l'annihilation des fautes ainsi que le déplacement de deux dislocations partielles, séparées par un ruban de faute, dans le même plan de glissement.

Il est possible, en mesurant sur les clichés la longueur des traces des fautes, d'estimer la probabilité $\alpha$ pour qu'un plan réticulaire $\{111\}$ soit en position de faute. On arrive ainsi à des probabilités comprises entre 2 et $6.10^{-4}$.

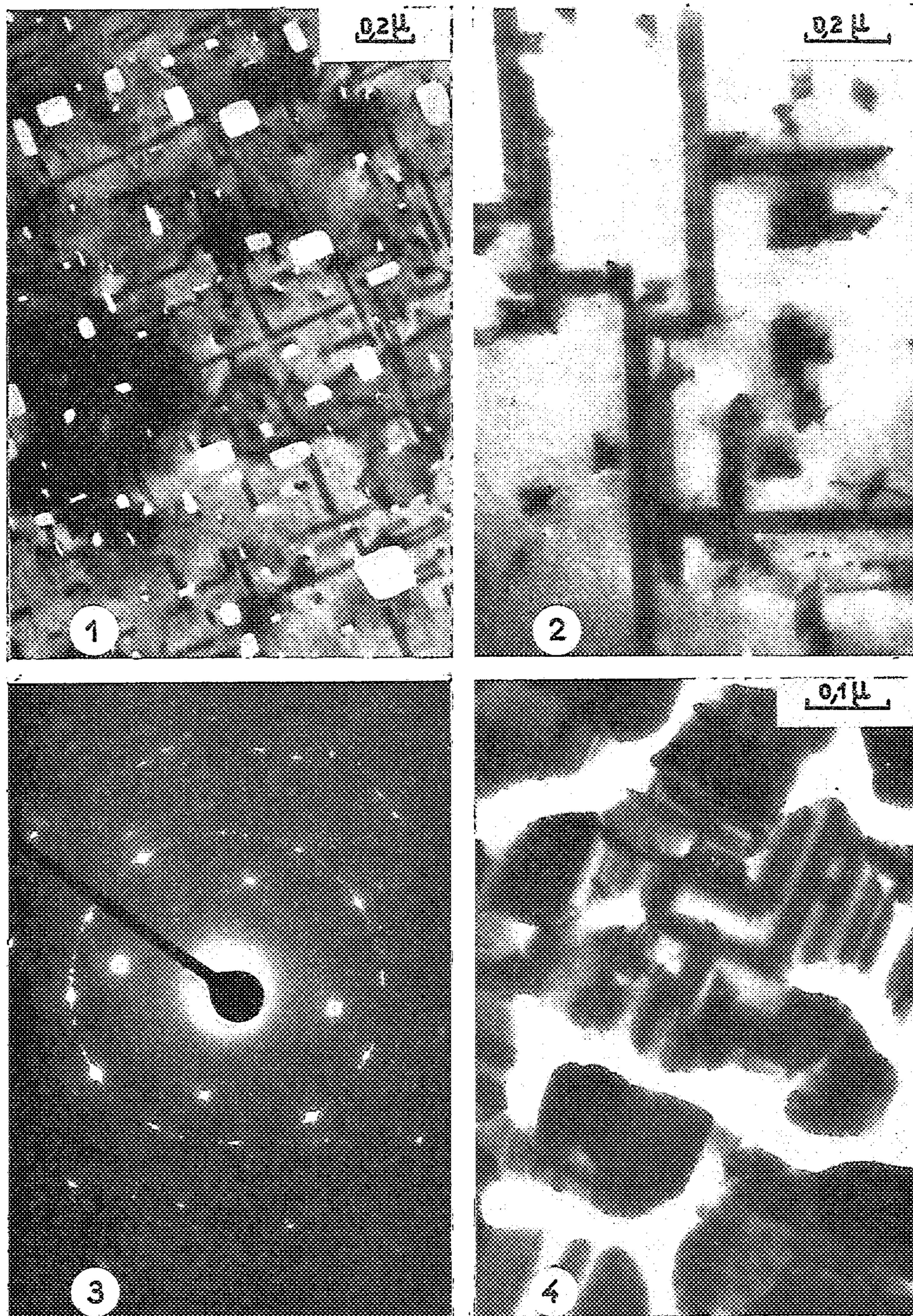
On peut voir aussi quelques dislocations non dissociées (*fig.* 2).

*b. Couches polycristallines (formées vers* 350°). — Les dimensions des grains sont de l'ordre de 1 000 Å. Par diffraction électronique, on trouve souvent, en plus des taches caractéristiques de l'orientation parallèle, un anneau 220 intense (*fig.* 3), qui est l'indication d'une texture (111).

La densité des fautes est du même ordre que précédemment; cependant, dans un des cas examinés, elle est nettement plus grande (*fig.* 4); la valeur

de $\alpha = 1{,}3 . 10^{-3}$ trouvée dans ce cas peut être considérée comme un minimum, par suite de l'existence possible de fautes en paquets.

2. Examen par diffraction de rayons X. — On sait [3] que les fautes d'empilement, si elles sont réparties de façon homogène, provoquent



les déplacements des raies de diffraction X; ces déplacements sont petits; si on les exprime en degrés, ils sont du même ordre de grandeur que la probabilité de faute $\alpha$.

Les couches d'or obtenues précédemment, sans être détachées de leur support de sel gemme, ont été montées sur le porte-échantillon d'un diffractomètre à rayons X; malgré leur faible épaisseur, elles ont donné lieu à des réflexions intenses :

— 200 et 400 pour les couches formées à 400°;

— 111, 200, 222, 400 pour les couches formées à 350° environ.

Les mesures de position de raies ont été faites point par point, pour le doublet $K\alpha$ et la raie $K\beta_1$ du cuivre. Des mesures ont également été faites pour les mêmes échantillons décollés de leur support de sel gemme et recueillis sur une lame de mica, avant et après recuit.

Résultats. — *a*. Pour les couches monocristallines d'orientation parallèle ainsi que pour plusieurs couches polycristallines, il n'a pas été possible de déceler de fautes d'empilement, que la couche d'or soit décollée ou non.

*b*. Pour la couche polycristalline correspondant à la figure 4, il semble que la possibilité de faute soit voisine de $5.10^{-3}$, valeur qui est à la limite de sensibilité de la méthode; si l'on sépare la couche de son substrat, cette valeur ne paraît guère modifiée, mais après un recuit ultérieur à 500°, on trouve une probabilité de faute nulle (4).

Il semble de plus que les couches d'or non décollées aient un paramètre (ou du moins un intervalle réticulaire correspondant aux plans parallèles à la surface) légèrement supérieur à la normale; un essai d'interprétation de cette différence est en cours.

Il résulte de cette première étude que les observations au microscope électronique de fautes d'empilement dans les couches minces sont compatibles avec les mesures aux rayons X, mais que les domaines de sensibilité de ces deux méthodes sont différents.

(1) D. W. Pashley, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 324; J. Despujols, Communication à la Réunion annuelle de l'Association française de Cristallographie, Grenoble, juin 1959; J. H. Matthews, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 1017.

(2) M. J. Whelan et P. B. Hirsch, *Phil. Mag.*, 2, 1957, p. 1303.

(3) M. S. Paterson, *J. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 805.

(4) Il n'a pu être possible, jusqu'à présent, d'examiner au microscope électronique les couches d'or recuites, car elles sont difficiles à décoller du support qui a servi pour la cuisson.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'influence de l'écartement des électrodes dans l'électrolyse en milieu alcalin sur électrodes de nickel.* Note (*) de Mlle **Marguerite Quintin** et M. **Raymond Viltange**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans l'électrolyse en milieu alcalin avec des électrodes très rapprochées, le dégagement gazeux n'apparaît que pour des densités de courant importantes. Une explication de ce phénomène est proposée.

Le fait d'amener à proximité l'une de l'autre les deux électrodes se traduit, dans une électrolyse, par un déficit du rendement global de la réaction électrochimique, les produits anodique et cathodique réagissant entre eux.

Nous avons étudié ce phénomène dans le cas de l'électrolyse de la potasse 5N avec électrodes de nickel polies électrolytiquement, la température étant maintenue au voisinage de 21° C.

Une cellule étanche contient deux électrodes planes, horizontales et parallèles entre elles; l'anode est située à la partie inférieure; les électrodes sont totalement immergées; avant tout passage de courant, la solution est surmontée par de l'air à la pression atmosphérique. Un tube semi-capillaire muni d'un index liquide permet de mesurer le dégagement gazeux. D'autre part, le potentiel de l'anode ou de la cathode est mesuré par rapport à une électrode de référence Hg, HgO, KOH 5N.

Pour chaque écartement, nous avons mesuré en fonction de la densité de courant apparente, $i$, le potentiel de l'anode $E_a$, celui de la cathode $E_c$, ainsi que le volume $u$ des gaz dégagés. Pour toute valeur de $i$, la loi de Faraday permet de calculer le volume théorique U de gaz dégagés dans les mêmes conditions. Le rendement de la recombinaison est exprimé par le rapport : $R = (U - u)/U$. L'examen de la courbe $R = f(i)$ (*fig.* 1) montre que le dégagement gazeux ne commence que pour la densité de courant $i_d$ déterminé par l'abscisse du point A.

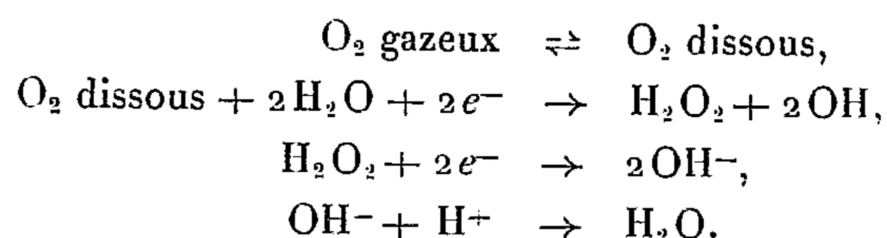
Les courbes représentant les variations de $E_a$ et $E_c$ en fonction de $i$, ne permettent pas de caractériser nettement le début du dégagement gazeux. Par contre, la courbe $E_c = f(\log i)$ comporte deux points anguleux. On constate expérimentalement que celui dont l'abscisse est la plus grande concorde avec l'apparition du dégagement gazeux; la densité de courant correspondante est en accord avec celle du point A de la courbe de la figure 1.

Si $l$ est l'écartement des électrodes, l'examen de la courbe $\log l = f(\log i_d)$ (*fig.* 2) montre l'existence de deux domaines distincts :

(I) pour $0{,}40 < l < 5{,}00$ mm une droite presque verticale de pente négative;

(II) pour 0,03 < $l$ < 0,2 mm une droite de pente négative, mais plus faible en valeur absolue.

Le fait que le rendement de l'électrolyse soit inférieur à 100 % peut s'expliquer en admettant l'intervention d'une réaction secondaire à la cathode se produisant en plusieurs étapes [1], [2], [3].



$$O_2 \text{ gazeux} \rightleftharpoons O_2 \text{ dissous},$$
$$O_2 \text{ dissous} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH,$$
$$H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-,$$
$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O.$$

L'oxygène peut être présent sous deux états : dissout dans l'électrolyte ou sous forme de bulles gazeuses. Les deux domaines mis en évidence

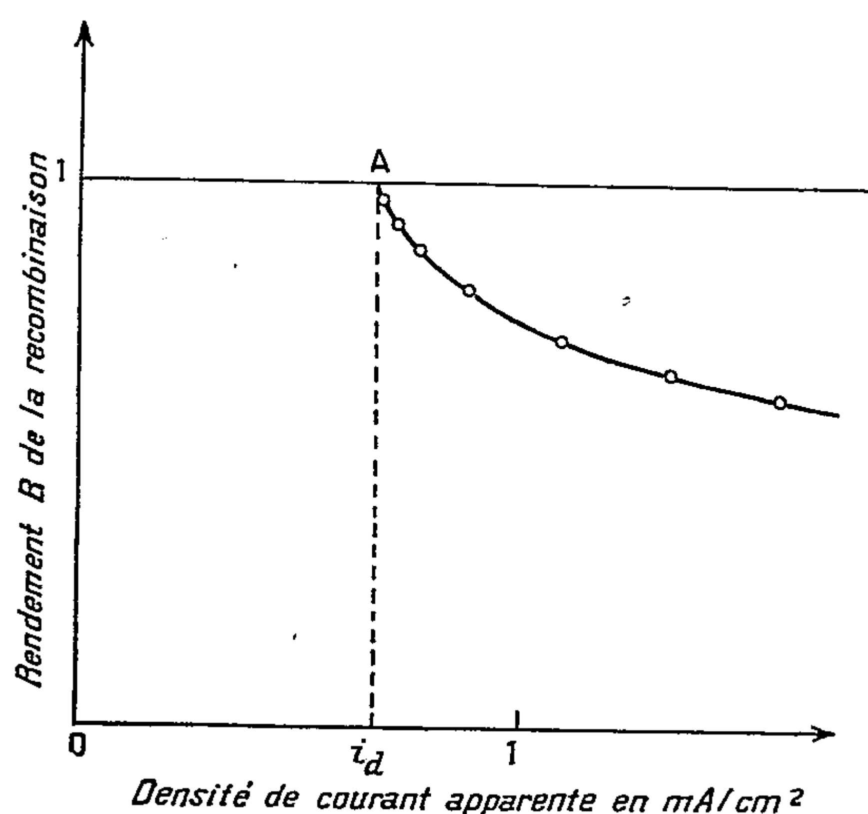



Fig. 1.

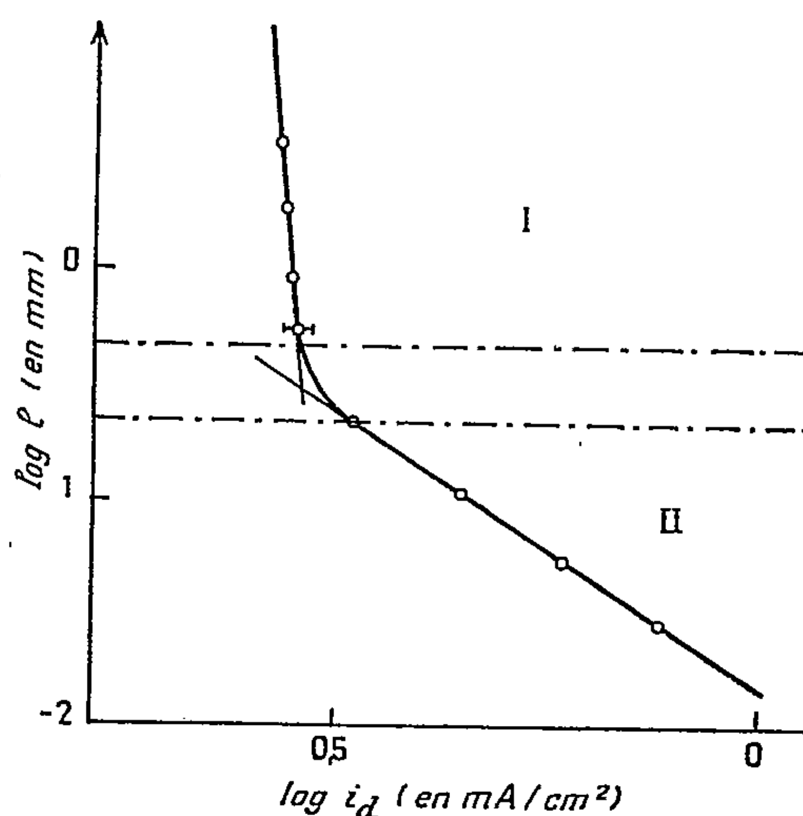



Fig. 2.

Fig. 1. — Rendement R de la recombinaison en fonction de la densité de courant $i$.

Fig. 2. — Logarithme de l'écartement $l$ des électrodes en fonction du logarithme de la densité de courant $i_d$.

expérimentalement semblent relever chacun de l'intervention prépondérante de l'un ou l'autre de ces deux états.

L'oxygène formé à l'anode se concentre dans la couche électrolytique immédiatement contiguë et ceci jusqu'à saturation; lorsque celle-ci est atteinte, il y a apparition de bulles gazeuses. Il se crée au cours de l'électrolyse un gradient de concentration en oxygène dissous entre les deux électrodes d'où diffusion de celui-ci vers la cathode. S'il y a, ainsi que nous l'avons supposé, consommation d'oxygène à cette électrode, le phénomène se poursuit. Pour de très petites distances, le gradient de concentration est grand, la vitesse de diffusion est donc très rapide. Dans ce cas, le processus de disparition de l'oxygène est essentiellement réglé par la

vitesse de diffusion donc, en définitive, par l'écartement des électrodes. C'est ce que l'expérience vérifie de $0{,}03 < l < 0{,}2$ mm (domaine II).

Mais, lorsque la distance entre les électrodes augmente, le gradient de concentration de l'oxygène dissous et, par conséquent, sa vitesse de diffusion diminuent. A partir de $l \geqq 1$ mm on peut constater *de visu*, entre les deux électrodes, la présence de microbulles. Leur vitesse de déplacement est sensiblement indépendante de l'écartement et beaucoup plus grande que la vitesse de diffusion de l'oxygène dissous. Par conséquent, le phénomène de la recombinaison ne doit pratiquement pas dépendre de la distance entre les électrodes, mais uniquement de la vitesse de dissolution de l'oxygène gazeux au voisinage de la cathode. L'expérience vérifie dans le domaine I cette hypothèse.

Ces expériences montrent que, lors d'une électrolyse avec électrodes très rapprochées, l'importance des réactions secondaires est telle qu'il n'apparaît aucun dégagement gazeux dans un domaine de densité de courant très étendu.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) I. M. KOLTHOFF et C. S. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1013.
(2) W. G. BERL, *Trans. Electrochem. Soc.*, 83, n° 253, 1943, p. 70.
(3) R. S. WEISZ et S. S. JAFFE, *Trans. Electrochem. Soc.*, 93, n° 128, 1948, p. 41.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Polarisation rotatoire magnétique des composés du cuivre et de l'argent divalents.* Note (*) de MM. **Gaston Raoult**, **René Fanguin** et **Auguste Chabrier**, transmise par M. Louis Néel.

A l'aide du polarimètre sur guide circulaire dans la bande des 3 cm de longueur d'onde, nous avons étudié le phénomène de polarisation rotatoire magnétique de certains composés du cuivre et de l'argent divalent au voisinage du champ magnétique de résonance paramagnétique électronique pour la fréquence considérée. Des essais sur les sels d'or n'ont pas été couronnés de succès.

*Description rapide de l'appareillage.* — Le polarimètre hyperfréquence utilisé a été décrit (1), (2) en détail. Une onde du type $TE_{11}$ est produite dans un guide parfaitement circulaire grâce à un klystron stabilisé en fréquence suivant notre dispositif (3). La longueur d'onde utilisée a été de 3,2 cm, soit une fréquence de 9 375 MHz. Le mode $TE_{11}$ est obtenu par une transition guide rectangulaire guide circulaire (4), qui permet d'avoir une onde dont l'ellipticité est inférieure aux erreurs de mesure.

La substance est placée dans un tube en verre fin, dans l'axe du guide: celui-ci est lui-même suivant l'axe d'un solénoïde qui permet de faire varier le champ magnétique de 0 jusqu'à 4 500 Gs environ (2).

L'analyseur est à deux cavités placées à 90° l'une de l'autre et le signal du klystron est modulé en créneaux.

La sensibilité est telle qu'une rotation de 30 mn du plan de polarisation donne une déviation de 150 mm sur l'échelle du galvanomètre.

La stabilité est telle que le spot du galvanomètre ne varie pas de plus d'une division en plus ou en moins au cours des mesures. Nous pouvons donc donner les valeurs des angles à une précision de 10 s d'arc environ.

*Principe de la mesure.* — Il est facile de montrer que la différence des courants détectés dans chacune des cavités est proportionnelle à la rotation : en effet, le courant est proportionnel au carré du champ électrique de l'onde : en supposant que le polarimètre pointe la vibration incidente (sans champ magnétique), c'est-à-dire qu'il est suivant la bissectrice de l'angle des deux antennes :

$$i_1 - i_2 = \mathrm{K}\left[\cos^2\left(\frac{\pi}{4} - \theta\right) - \cos^2\left(\frac{\pi}{4} + \theta\right)\right] = 2\,\mathrm{K}\sin\theta\cos\theta \neq 2\,\mathrm{K}\,\theta.$$

Sans toucher au pointage de la vibration sans champ, la lecture de la déviation du galvanomètre permet de mesurer la rotation du plan de polarisation lorsqu'on impose le champ.

*Étude des sels de cuivre.* — Les sels de cuivre divalents sont bien connus : nous avons pris le sulfate, le formiate, le chlorure cuivrique.

Ces courbes sont toutes analogues (*fig.* 1) et montrent une anomalie de rotation pour un champ magnétique d'environ 2 800, 3 100, 2 900 Gs

respectivement. Le facteur de Landé est positif puisque la rotation est positive avant d'atteindre la valeur du champ à la résonance.

Les différences obtenues pour les valeurs indiquées montrent l'influence du champ cristallin sur le champ de résonance.

*Étude des sels d'argent.* — Les sels d'argent divalent sont moins connus que ceux du cuivre. Nous avons fabriqué puis étudié successivement le

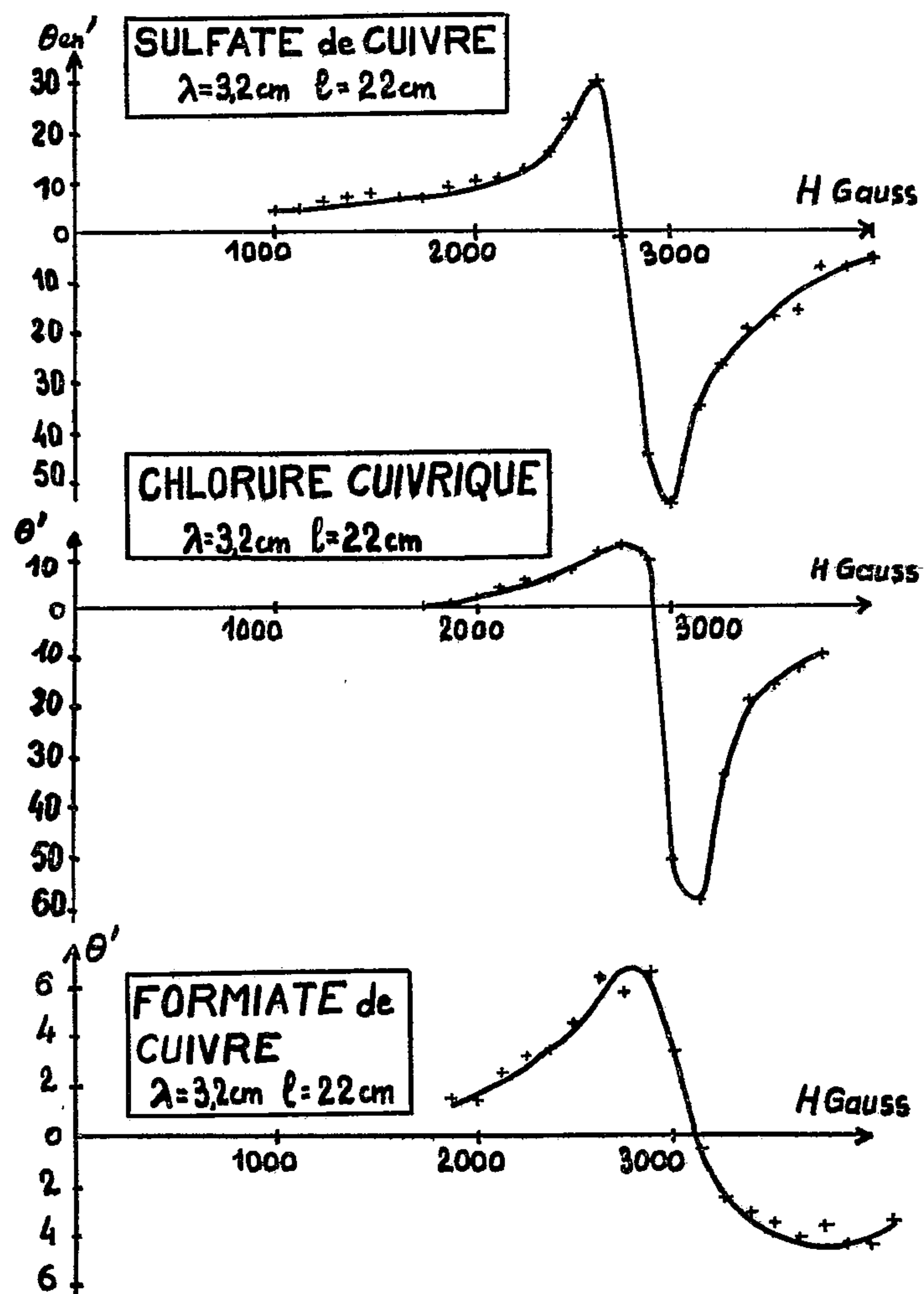



Fig. 1.

complexe que fait l'$Ag^{++}$ avec l'acide picolinique, puis le persulfate double d'orthophénantroline et d'argent.

Ces deux corps ont donné des anomalies de rotation pour des valeurs du champ magnétique de 3 200 Gs environ (*fig.* 2). Le facteur de Landé est encore positif.

L'influence du champ cristallin n'est pas visible ici.

*Étude des sels d'or.* — Nous n'avons pu mettre en évidence la rotation de sels d'or divalent, soit que nos préparations chimiques ne nous donnent

que des mélanges d'or mono et trivalent, soit que les rotations soient inférieures à ce que nous puissions mesurer.

*Précision des mesures.* — La précision sur le champ magnétique ne nous permet pas de profiter pleinement de l'amélioration de notre appareillage. Le champ est obtenu à partir d'un solénoïde dont les enroulements, pour soignés qu'ils soient, ne nous permettent pas d'avoir une homogénéité de champ à mieux qu'une vingtaine de gauss près.

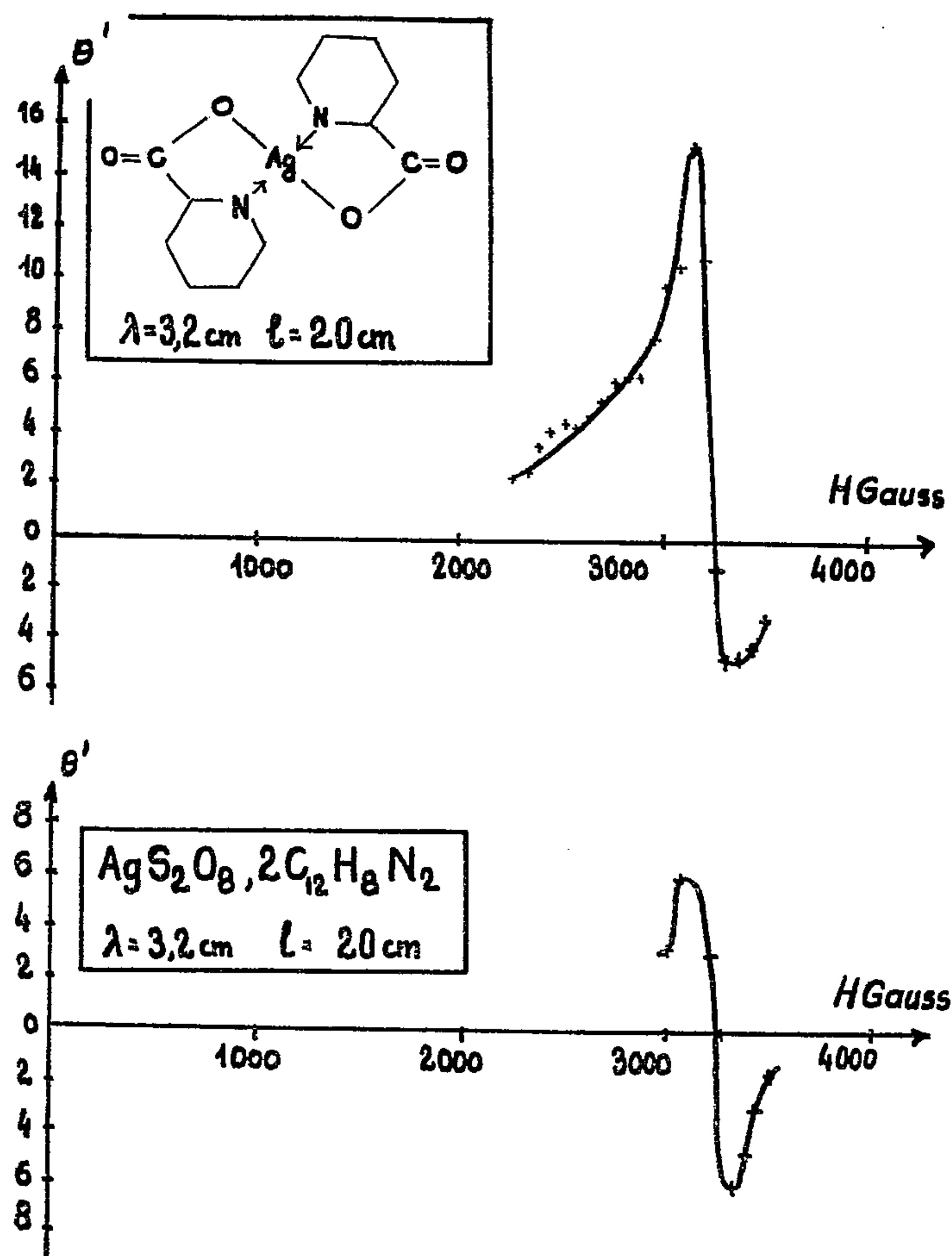



Fig. 2.

Nous ne pouvons donc donner la valeur précise du champ au point où la courbe coupe l'axe. Un nouveau solénoïde est en construction, qui nous permettra d'avoir une homogénéité à un gauss près.

(*) Séance du 4 janvier 1960.
(1) *Proceedings of the International Congress U. H. F., Circuits and Antennas*, Paris, 1957.
(2) *Archives des Sciences de Genève*, 12, Fascicule spécial, colloque Ampère.
(3) *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 133 A.
(4) *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 29 A (Phys. App.).

ÉLECTROLYSE. — *Étude de la dissolution anodique du cuivre marqué par du* $^{64}Cu$ *par mesure de l'activité des solutions électrolytiques.* Note de $M^{me}$ **Marie-Claude Petit** et M. **Georges Yves Petit**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons étudié la dissolution électrolytique du cuivre marqué de $^{64}Cu$ dans l'acide phosphorique. En 1948, $M^{lle}$ Quintin, M. P. Sue et $M^{lle}$ Bizouard [1] ont utilisé le cuivre marqué dans l'étude des échanges du couple cuivre-solution cuivrique. Le $^{64}Cu$ a été obtenu en irradiant l'échantillon utilisé dans une pile du Commissariat à l'Énergie atomique. Cet échantillon se présente sous la forme d'un fil de 1 mm de diamètre sur 5 cm de long. Il contient :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fe.......... | $2\ 10^{-5}$ | Si.......... | $2\ 10^{-6}$ |
| Ag.......... | $2\ 10^{-6}$ | Pb.......... | $1\ 10^{-6}$ |

Ca, Mg, Mn, Ni $< 1\ 10^{-6}$.

On évite ainsi que des réactions nucléaires sur les impuretés ne produisent des quantités notables d'éléments dont la radioactivité masquerait celle du cuivre. Nous avons vérifié que l'intensité des rayonnements détectés décroît rigoureusement avec la période de 12,8 h du $^{64}Cu$.

La cellule d'électrolyse est un bécher contenant 50 cm³ d'acide $PO_4H_3$ ($d = 1{,}61$), l'anode est l'échantillon de cuivre irradié, la cathode est en platine. Pendant chaque expérience, la tension étant maintenue constante aux bornes de la cellule, nous enregistrons l'intensité du courant, en fonction du temps, par mesure de la tension aux bornes d'une résistance étalon, en série dans le circuit d'électrolyse. Nous calculons les quantités d'électricité par intégration graphique.

Le $^{64}Cu$ est principalement un émetteur $\beta^+$ et $\beta^-$ et nous avons utilisé un compteur Geiger pour mesurer l'activité de chaque solution après électrolyse. A l'intérieur du château de plomb qui contient le compteur, un montage mécanique maintient les béchers toujours dans la même position.

L'activité des solutions ramenée à un même instant initial est proportionnelle à la quantité de métal dissous. D'après la loi de Faraday le rapport du poids de métal dissous P à la quantité d'électricité Q est inversement proportionnel à la valence de dissolution $n$ : $P/Q \sim 1/n$, et par suite, si N est le nombre d'impulsions comptées par minute (compte tenu de la correction de décroissance) nous avons $N/Q \sim 1/n$. Nous avons fait des expériences pour des tensions aux bornes de la cellule d'électrolyse comprises entre 1,5 et 0,03 V, nous avons constaté que le rapport N/Q reste constant de 1,5 à 0,25 V, puis augmente brusquement de 0,25 à 0,03 V (*fig.* 1). La tension de 0,25 V aux bornes de la cellule correspond à une tension anodique du

cuivre de 110 mV par rapport à l'électrode de référence au calomel (*fig.* 2). Deux séries d'expériences avec et sans polissage électrolytique intermédiaire, conduisent au même résultat.

Aux tensions inférieures à 0,25 V aux bornes de la cellule, le courant d'électrolyse est très faible (de l'ordre de quelques microampères) et nous pouvons expliquer nos résultats par un équilibre entre la dissolution qui

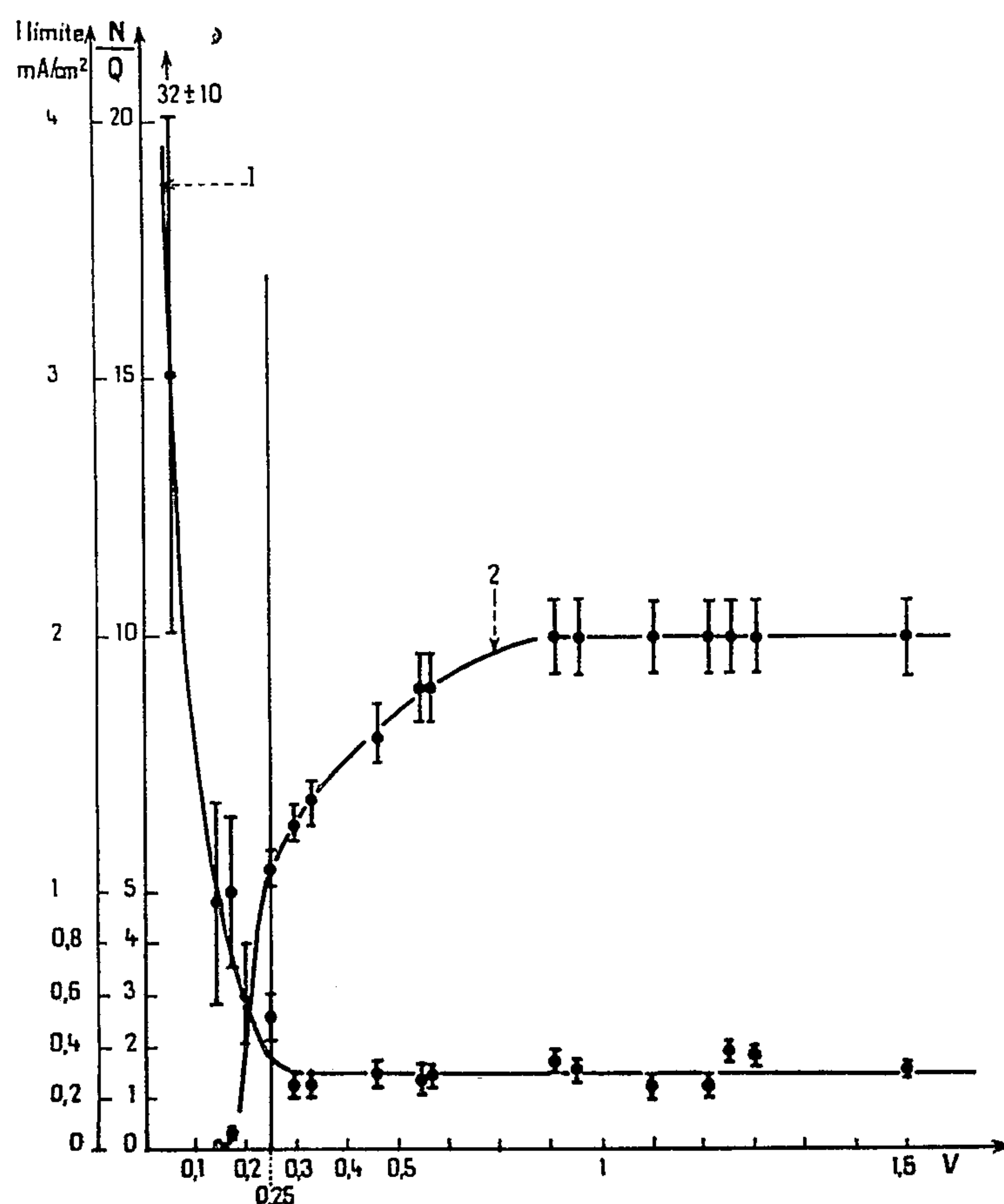



Fig. 1.

1. Variation de N/Q en fonction de V tension aux bornes de la cellule.
N, nombre d'impulsions comptées par minute; Q, en millicoulombs.
2. Variation de I limite en milliampères par centimètre carré (à l'équilibre) en fonction de V, tension aux bornes de la cellule.

provoque un courant anodique $I_\alpha$ et le dépôt du cuivre qui provoque un courant cathodique $I_\beta$. Il n'est plus possible de négliger $I_\beta$ devant $I_\alpha$ et le courant mesuré est en réalité la différence $I = I_\alpha - I_\beta$. Par contre l'activité de la solution est toujours proportionnelle à la quantité de métal passé en solution. Le rapport $N/Q = N/(Q_\alpha - Q_\beta)$ est supérieur à $N/Q_\alpha$ et n'est plus inversement proportionnel à la valence de dissolution. F. Joliot (²) dans son étude sur les dépôts de polonium en solution nitrique

s'est heurté au même problème, aux faibles tensions, il a trouvé une valence $n = 0,37$ incompatible avec les valences chimiques du polonium.

Nos mesures prouvent que pour des tensions anodiques supérieures à 110 mV le cuivre passe en solution dans l'acide phosphorique, avec une

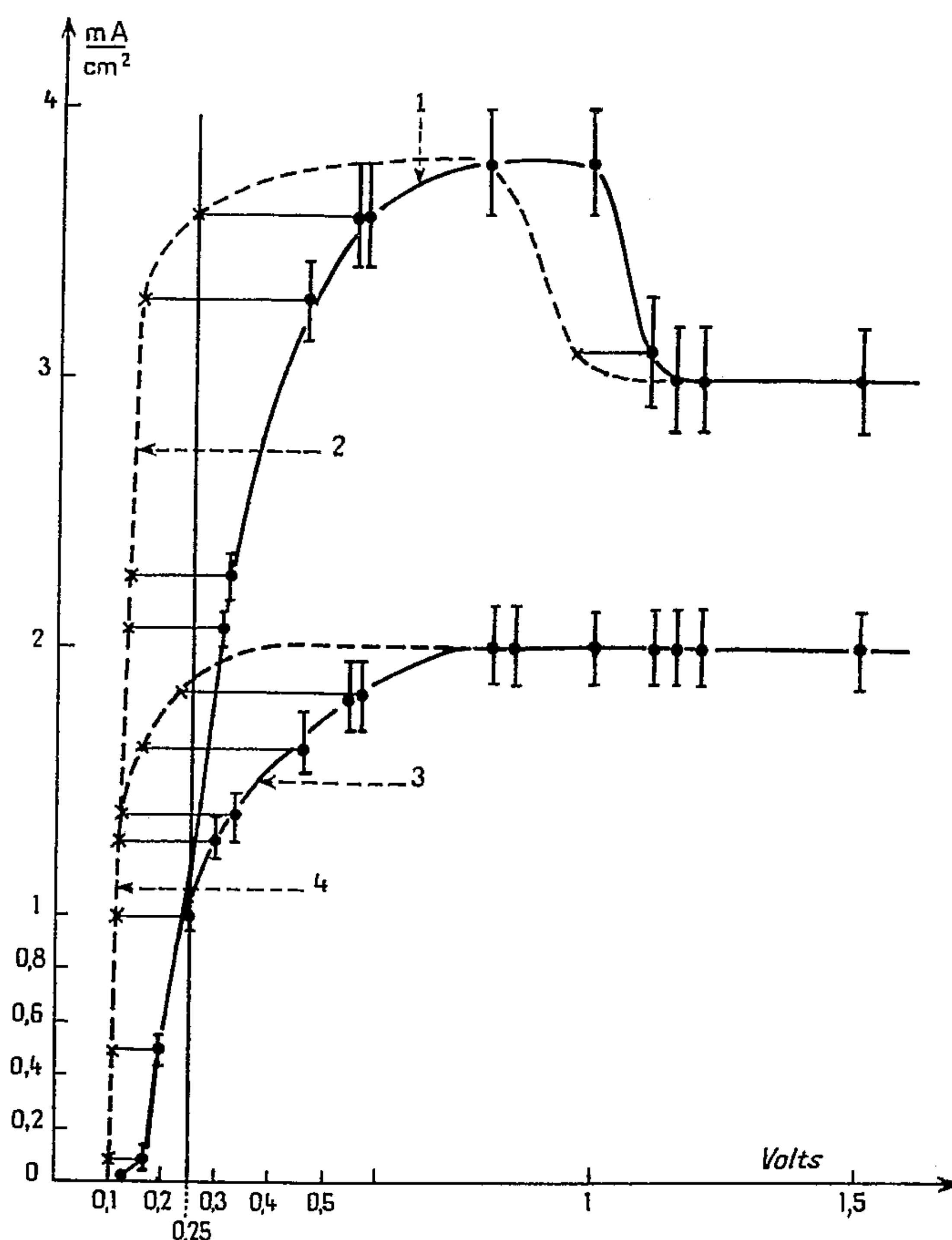



Fig. 2.

1. Variation de I moyen en fonction de la tension aux bornes de la cellule.
2. Variation de I moyen en fonction de la tension anodique du cuivre.
3. Variation de I limite (à l'équilibre) en fonction de la tension aux bornes de la cellule.
4. Variation de I limite (à l'équilibre) en fonction de la tension anodique du cuivre.

valence constante et égale à 2 (valeur déterminée par méthode pondérale) [3]. Pour des tensions anodiques comprises entre 250 et 350 mV, Mme Laforgue-Kantzer [4] a trouvé la vague du cuivre monovalent par dosage polarographique de la solution phosphorique, cependant cette méthode n'est pas déterminante car elle nécessite une dilution et l'addition de réactifs.

(1) Mlle Quintin, P. Sue et Mlle Bizouard, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1723.
(2) F. Joliot, *J. Chim. Phys.*, 27, 1930, p. 119.
(3) M. Froment, *Thèse*, Paris, 1958.
(4) Mme Laforgue-Kantzer, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 547.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Paris et Laboratoire de Physique nucléaire, Orsay.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de l' « effet d'anode » dans l'électrolyse de la cryolithe pure fondue ou de mélanges cryolithe-fluorure de calcium.* Note (*) de MM. **Pierre Mergault** et **Ahmad Ahmadi**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous étudions d'abord, pour des conditions données, l'influence de facteurs physiques (tension aux bornes, composition du bain, etc.) sur la production de l'effet d'anode. Nous donnons ensuite les distances interréticulaires tirées d'un radiogramme de poudre, du ou des composés constituant la couche stable et isolante adsorbée par le graphite ayant subi l'effet d'anode.

Lors de précédentes publications, l'un de nous avait mis en évidence une couche isolante très stable adsorbée par le graphite de l'anode ayant subi l'effet d'anode au cours d'une électrolyse de cryolithe pure fondue ([1]), ([2]), ([3]). Nous avons repris une étude plus systématique de l'effet d'anode afin d'essayer de déterminer les meilleures conditions pour l'obtenir : la formation de couches adsorbées relativement importantes nous a permis une étude aux rayons X par la méthode de Debye-Scherrer.

1. Conditions d'obtention de l'effet d'anode. — Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles déjà décrites ([1]) : le creuset en graphite contenant le bain sert d'anode et la cathode est une tige cylindrique de graphite disposée suivant l'axe du creuset.

*Influence de la tension aux bornes de la cellule d'électrolyse et de la durée de l'effet d'anode.* — La tension d'alimentation ne semble pas avoir d'effet sur l'homogénéité ni sur l'épaisseur de la couche adsorbée par le graphite traité par effet d'anode. Par contre, cette couche est plus épaisse, plus brillante, plus homogène si l'on a laissé l'effet d'anode se poursuivre pendant un temps plus long : cela est vrai jusqu'à 1 h d'effet d'anode. Mais pour 2 h, la surface du graphite traité apparaît bosselée, comme s'il y avait des zones préférentielles d'attaque par les produits anodiques de l'électrolyse. On peut dire que c'est en laissant l'effet d'anode se poursuivre pendant environ 1 h que la couche adsorbée atteint son maximum d'épaisseur et d'homogénéité.

*Influence de la composition du bain.* — En règle générale, la couche adsorbée sur le fond du creuset-anode est plus régulière et plus homogène que la couche adsorbée sur la paroi verticale du creuset : de plus, sur cette paroi verticale, la couche adsorbée est de moins en moins homogène au fur et à mesure qu'on s'approche de la surface du bain. En comparant deux creusets, pour des conditions expérimentales identiques, on constate que la couche adsorbée sur la paroi latérale est plus homogène dans le cas du creuset traité par l'intermédiaire d'un bain cryolithe-fluorure de calcium que dans le cas du creuset traité par l'intermédiaire de la cryolithe : c'est le contraire pour la couche adsorbée sur le fond du creuset. La composition optimale semble être de 180 g de cryolithe pour 10 g de $F_2Ca$.

*Influence de la température.* — La couche adsorbée par le graphite est plus homogène si la température du bain est plus basse, d'où l'intérêt d'opérer aussi près que possible du point de fusion.

*Influence des conditions expérimentales de l'électrolyse.* — Parmi les intensités du courant d'électrolyse que nous avons essayées (de 5 à 15 A) il semble que l'intensité de 10 A soit optimale pour l'homogénéité de la couche. De plus, l'effet d'anode apparaît plus tôt si, au lieu de faire passer tout de suite 10 A dans le bain, on fait d'abord passer 4 à 5 A pendant 5 à 10 mn. Comme exemple numérique nous citerons deux expériences faites à 1020° C :

*Première expérience :* On a 10 A sous 4 V et l'effet d'anode apparaît après 24 mn, le régime passant alors à 7,5 A sous 24 V. Après 1 h d'effet d'anode on a 6,3 A sous 39 V.

*Deuxième expérience :* On met d'abord 4 A sous 1,75 V pendant 10 mn, et l'on passe alors à 10 A sous 2,35 V. L'effet d'anode apparaît 22 mn après le début de l'électrolyse, le régime passant à 7,4 A sous 30 V, puis à 6,6 A sous 38 V après 1 h d'effet d'anode.

On peut essayer d'expliquer le meilleur résultat obtenu dans la deuxième expérience par l'adhérence plus grande du dépôt cathodique d'aluminium, gênant la dispersion des brouillards métalliques dans le bain [*voir*, par exemple ([1]), p. 14]. C'est sans doute pour la même raison que la densité de courant sur la cathode a aussi son importance : pour des cathodes de 12,5 mm de diamètre, nous avons eu le meilleur résultat quand la densité de courant était de 0,63 A/cm² (pour le régime d'électrolyse à 10 A), ce qui correspondait à 0,1 A/cm² sur l'anode. C'est aussi pour éviter la dispersion de brouillards métalliques dans le bain que nous retirons toujours la cathode du bain avant de couper le courant d'électrolyse.

*Influence des conditions de refroidissement.* — Le résultat est meilleur si, aussitôt après avoir retiré la cathode du bain comme il vient d'être dit, on retire aussitôt le creuset du four pour le laisser se refroidir à l'air libre. Nous avons essayé de refroidir le creuset en atmosphère d'argon, mais cela ne semble avoir aucune influence sur l'épaisseur ni sur l'homogénéité de la couche adsorbée par le graphite.

2. Étude de la couche isolante adsorbée par le graphite traité par effet d'anode. — *Aspect et stabilité.* — La couche adsorbée nettoyée avec un chiffon ou de la paille de bois apparaît très brillante : on peut alors passer le doigt dessus sans obtenir le noircissement habituel avec le graphite ordinaire. Si cette couche adsorbée reste stable même en présence d'un bain cryolithe-alumine [*voir* ([1]), p. 23], par contre, à l'air à 1000° C, il apparaît sur le graphite une couche blanche qui adhère encore au graphite après 15 mn de chauffage, et qui s'en détache complètement après 1 h de chauffage.

*Étude aux rayons X.* — En grattant la surface du graphite traité par effet d'anode avec une lame de rasoir, on obtient des particules qu'on

broie au mortier d'agathe, et la poudre sert à établir un radiogramme de poudre par la méthode de Debye-Scherrer. En comparant ce radiogramme avec un autre radiogramme obtenu à partir du graphite seul, on voit qu'on a des raies en plus, dont nous donnons maintenant les *d* en angströms (*d*, distance interréticulaire tirée de la formule de Bragg) : nous donnons aussi l'intensité de ces raies en employant les notations : m, moyen; *f*, faiblet; f, très faible; ttf, tout juste perceptible, donc de lecture difficile.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 | 3,14 tf | 5 | 1,18 ttf |
| 2 | 2,31 m | 6 | 0,880 f (raie large) |
| 3 | 1,93 f | 7 | 0,850 f (raie large) |
| 4 | 1,64 m | | |

Les raies 2 et 4 sont les raies les plus intenses du fluorure de sodium, les raies 1 et 3 celles du fluorure de calcium; les autres raies n'ont pu être identifiées avec celles de corps connus répertoriés ([4]).

La poudre blanche obtenue sur le graphite traité par effet d'anode et laissé 1 h à l'air à 1000° C donne un radiogramme sur lequel on retrouve toutes les raies ci-dessus, ainsi que beaucoup d'autres raies : les raies 1 et 3 ci-dessus sont devenues intenses, et l'on a toutes les raies du fluorure de sodium.

On a aussi toutes les raies du fluorure de calcium, et l'on a enfin les raies de deux aluminates de sodium répertoriés ([4]), $AlO_2Na$ (correspondant à $Al_2O_3$, $Na_2O$) et $Al_{11}O_{17}Na$ (correspondant à 11 $Al_2O_3$, $Na_2O$).

(*) Séance du 25 janvier 1960.

([1]) P. MERGAULT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 765.

([2]) P. MERGAULT, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1955.

([3]) P. MERGAULT, *Bull. Soc. franç. Électr.*, 7e série, 6, n° 70, octobre 1956.

([4]) *Index to the X-Ray powder data file*, American Society for Testing Materials, 1957.

(*Laboratoire de Physique enseignement, Sorbonne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Pénétration de l'hydrogène dans les métaux pendant l'électrolyse et surtension d'hydrogène.* Note de M. **Antonio Lopez-Campillo**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Différents auteurs : Sutra [1] et Śmiazowski [2] ont attiré l'attention sur une relation possible entre la surtension d'hydrogène et la pénétration de l'hydrogène dans la cathode.

Dans nos travaux antérieurs [3] on a considéré la surtension d'hydrogène comme la différence de potentiel chimique entre l'hydrogène contenu dans la cathode et celui contenu dans l'électrode de référence platine-platiné; cathode et électrode plongeant dans la même solution. Cette interprétation suppose la pénétration de l'hydrogène dans la cathode pendant l'électrolyse sans préjuger du mécanisme de décharge des ions hydrogène de la solution dans la cathode.

Les travaux récents de Schuldiner et Hoare [4] ont étudié la pénétration et le transport de l'hydrogène à travers les métaux pendant l'électrolyse. Le dispositif utilisé par les auteurs est le suivant : une cuve électrolytique est divisée en deux compartiments par une cathode-diaphragme. Le premier compartiment dans lequel se fait l'électrolyse est le compartiment de polarisation, le deuxième compartiment dans lequel on mesure la quantité d'hydrogène qui traverse la cathode est le compartiment de diffusion. Les diaphragmes de palladium utilisés ont des épaisseurs diverses de 0,025 à 0,1 mm. De chaque côté du diaphragme il apparaît des surtensions d'hydrogène nommées $\eta_p$ et $\eta_d$. Pour chaque valeur de la densité de courant $\eta_p$ et $\eta_d$ prennent des valeurs bien déterminées, $\eta_p$ étant toujours supérieure à $\eta_d$.

Les résultats expérimentaux indiquent notamment l'existence :

1° d'une diffusion de l'hydrogène à travers le diaphragme;

2° d'une résistance à cette diffusion, puisque lorsque l'épaisseur du diaphragme augmente (pour une même densité de courant) le pourcentage d'hydrogène transmis diminue;

3° D'un gradient de concentration de l'hydrogène tout au long de l'épaisseur du diaphragme;

4° d'une opposition (résistance) à la sortie « côté polarisation » de l'hydrogène déposé à l'intérieur de la cathode (à 0,018 A/cm$^2$ et une épaisseur de 0,025 mm, 100 % de l'hydrogène qui arrive est transmis).

Le phénomène pourrait être décrit de la manière suivante. Pour une épaisseur du diaphragme donnée, et une densité de courant suffisamment basse, l'hydrogène qui pénètre dans la cathode (côté polarisation) a un potentiel chimique tel qu'il lui permet de se diffuser à travers le diaphragme-cathode, mais pas de sortir du côté polarisation. Lorsqu'on

augmente la densité de courant, le potentiel chimique augmente jusqu'à arriver à une densité de courant telle qu'elle donne un potentiel chimique de l'hydrogène à l'intérieur de la cathode qui lui permet à la fois de vaincre la résistance du diaphragme à la diffusion et la résistance qui s'oppose à sa sortie côté polarisation. Une nouvelle augmentation de la densité de courant produit une augmentation de la quantité d'hydrogène transmis et de la quantité d'hydrogène dégagé côté polarisation.

Lorsque la quantité d'hydrogène transmis augmente, la concentration de celui-ci à proximité de la face côté diffusion augmente également, ainsi que son potentiel chimique.

Si la surtension d'hydrogène $\eta$ est une fonction du potentiel chimique $\mu$ de l'hydrogène contenu à la cathode

$$\eta = \frac{\mu_{\mathrm{H(Pt)}} - \mu_{\mathrm{H(métal)}}}{\mathrm{F}},$$

les deux électrodes de référence de l'expérience étant identiques et dans la même solution, on aura

$$\eta_p = \frac{\mu_{\mathrm{H(Pt)}} - \mu_{\mathrm{H(métal\ côté\ polarisation)}}}{\mathrm{F}} \quad \text{et} \quad \eta_d = \frac{\mu_{\mathrm{H(Pt)}} - \mu_{\mathrm{H(métal\ côté\ diffusion)}}}{\mathrm{F}}.$$

Puisque $\mu_{\mathrm{H}}$($\mathrm{P}_p$, côté polarisation) $> \mu_{\mathrm{H}}$($\mathrm{P}_d$, côté diffusion), la surtension côté polarisation doit être plus grande (valeur absolue) que la surtension côté diffusion, soit :

$$\eta_p > \eta_d.$$

Il en est ainsi dans l'expérience, la différence entre les deux surtensions mesure la différence de potentiel chimique de l'hydrogène contenu dans les faces côté polarisation et côté diffusion.

Cette façon d'interpréter la surtension permet d'expliquer (quantitativement pour l'instant) le phénomène et surtout met en relief l'influence de la nature de la cathode dans le processus. Pour une même concentration d'hydrogène dans des métaux différents, les potentiels chimiques respectifs n'ont pas à être égaux. La nature du métal a une influence sur le potentiel chimique de l'hydrogène qui y est contenu.

Ce point de vue permettrait d'expliquer les anomalies dans la surtension qui n'ont pas pu être expliquées d'une manière satisfaisante par les théories actuelles ainsi que le souligne Smiazowski (2).

(1) G. Sutra, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. C.66; Darmois et Darmois-Sutra, *Z. Elektrochem.*, 59, 1955, p. 659.

(2) Śmiazowski, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Cl. III, 1, 1956, p. 43.

(3) Lopez-Campillo, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1420; *Bull. Soc. franç. Électr.*, 108, 1959.

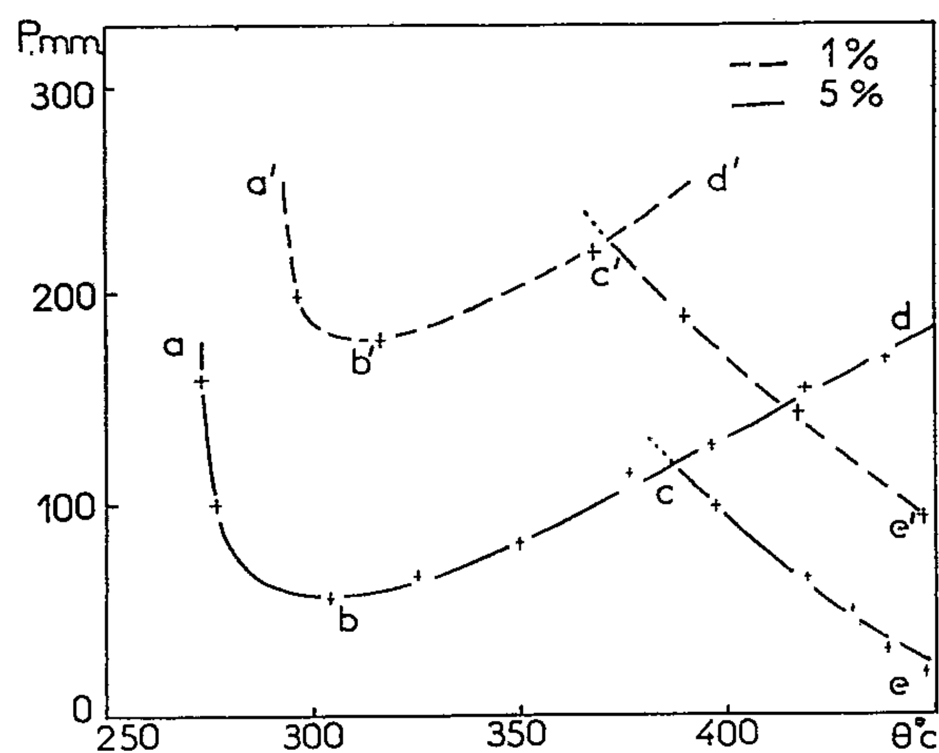
(4) Schuldiner et Hoare, *Electrochemical Mechanisms of Noble-metal/hydrogen systems*, Part IV, Transport of Hydrogen and Deuterium through metals. NRL, Report 5333, July 1959.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Pyrolyse du pentane, induite à basse température par de petites quantités d'oxygène.* Note de M. **Michel Lucquin**, présentée par M. Paul Pascal.

La pyrolyse du pentane, induite par de petites quantités d'oxygène, est observée jusqu'à des températures voisines de 290°. Il existe deux mécanismes d'initiation correspondant aux deux mécanismes d'oxydation de basse et de haute température.

La pyrolyse induite des hydrocarbures saturés a surtout été étudiée dans le domaine des températures supérieures à 450° C [1].

Nos travaux sur le mécanisme de basse température de l'oxydation et de la combustion des hydrocarbures saturés nous ont amené progressivement à observer l'influence de petites quantités d'oxygène sur ces hydrocarbures, dans un domaine de température nettement inférieur à 450° C.




Dans une précédente publication [2], nous avions en effet constaté qu'on pouvait encore obtenir des flammes froides à des concentrations de 5 % d'oxygène dans le pentane. Comme les limites d'explosion sont toujours bordées par une zone de réaction lente, nous avions immédiatement pensé que les premiers stades de la réaction de pyrolyse induite (probablement faible dans cette zone de température) pouvaient être la même chose que la réaction lente de basse température liée aux flammes froides.

En poursuivant le même raisonnement nous pouvions alors déduire que cette induction de la pyrolyse devait probablement se produire par deux mécanismes, l'un lié à la réaction de basse température, l'autre à celle de haute température. Ce dernier aurait été le seul étudié jusqu'alors dans le cas des hydrocarbures.

Par ailleurs Niclause [3] avait montré que dans la pyrolyse induite de l'acétaldéhyde, la longueur de la chaîne de pyrolyse passait par un

maximum à 200° et un minimum à 320°. Cette inhibition par élévation de température pouvait sans difficultés être liée au coefficient négatif de température dans la réaction de basse température de l'acétaldéhyde. Et cela ne pouvait que renforcer notre idée au sujet des deux comportements possibles de traces d'oxygène dans un milieu hydrocarboné gazeux.

Pour confirmer cette hypothèse de travail, nous avons donc entrepris de nouvelles études sur la réaction pentane-oxygène à des concentrations en oxygène inférieures à 5 %.

Pour suivre cette réaction, nous avons observé l'intensité de la lumière émise en fonction du temps [4].

Dans les diagrammes pression-température qu'on peut établir à différentes concentrations, nous avons montré [5], [6] qu'il est possible de tracer une limite correspondant à la disparition de l'émission lumineuse. Cette limite que nous avons appelée « limite réactionnelle » a pour équation $\varphi = 0$, $\varphi$ étant le facteur de ramification de la réaction en chaîne. Nous avons aussi montré qu'une telle limite peut être tracée aussi bien pour les réactions de basse que de haute température.

Sur la figure ci-dessus, nous avons représenté les limites réactionnelles obtenues aux concentrations de 5 et 1 % en oxygène. Comme pour les concentrations en oxygène plus élevées, on observe une limite réactionnelle de basse température *a*, *b*, *c*, *d* et une autre de haute température *c*, *e*. Le relèvement de ces limites, au point de vue pression et température se produit au fur et à mesure que la concentration en oxygène diminue.

L'existence de la réaction de haute température dans des conditions paramétriques très éloignées de sa limite d'explosion normale est assez curieuse.

La mesure de l'intensité de la lumière émise par la réaction permet en quelque sorte de suivre le comportement de l'oxygène dans l'hydrocarbure mais on ne peut pas *a priori* en déduire qu'il s'agit d'une pyrolyse.

Des travaux en cours de réalisation nous ont déjà permis de montrer avec l'aide de l'absorption infrarouge que la quantité des éthyléniques formés ne tend pas uniformément vers zéro quand la température décroît. On observe en effet un maximum nettement marqué dans la zone de réaction lente de basse température entre 300 et 380° C.

Nous n'avons pas prolongé notre étude aux concentrations inférieures à 1 % en oxygène étant donné que notre installation ne nous permettait pas de mesurer convenablement de faibles quantités de ce gaz.

Pour interpréter le plus complètement possible le comportement de petites quantités d'oxygène initiatrices d'une pyrolyse par un mécanisme de basse température, il sera aussi nécessaire de tenir compte du « pic d'arrêt » de la réaction.

Nous avons montré [4] que le « pic d'arrêt » est une brusque émission qui se produit après la réaction d'oxydation proprement dite. L'intervalle

de temps qui sépare le maximum de vitesse de la réaction d'oxydation du pic d'arrêt diminue en même temps que la concentration en oxygène. Il est encore nettement observable dans un mélange contenant 20 % d'oxygène, mais il ne l'est pratiquement plus en dessous de 10 %. De 0 à 10 % le pic d'arrêt est superposé à la réaction lente d'oxydation dont il rend plus pointus les enregistrements de l'intensité lumineuse en fonction du temps.

Le pic d'arrêt est encore mal connu. Il se produit à un moment où la consommation de l'oxygène est très avancée et l'on comprend facilement que son rôle doit être important dans la pyrolyse de composés hydrocarbonés induite par un mécanisme de basse température.

(1) J. Engel, *Thèse*, Nancy, 1955.
(2) M. Lucquin et R. Ben Aim, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 949.
(3) M. Niclause, *Thèse*, Nancy, 1953.
(4) M. Lucquin, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 827.
(5) R. Ben-Aïm et M. Lucquin, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 649.

(*Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les tellurures de cérium* $CeTe_2$ *et* $Ce_3Te_4$. Note (*) de MM. **Louis Domange, Jean Flahaut,** Mme **Marie Paule Pardo, Abbas Naderi Chirazi** et Mlle **Micheline Guittard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Parmi les combinaisons du tellure et du cérium, on décrit : $CeTe_2$ quadratique type $Fe_2As$, pour lequel les coordonnées atomiques sont précisées et qui présente un domaine d'homogénéité jusqu'à la composition $CeTe_{1,83}$; $Ce_3Te_4$ cubique du type $Th_3P_4$. $Ce_2Te_3$ n'a pu être mis en évidence.

Nous avons précédemment montré (1) que les vapeurs de tellure, entraînées par un courant d'hydrogène, agissent vers 1000° C sur l'oxyde $CeO_2$, avec formation de l'oxytellurure $Ce_2O_2Te$. Contrairement à ce qu'on observe avec les vapeurs de soufre et de sélénium, qui conduisent à cette même température, respectivement au sulfure $Ce_2S_3$ et au polyséléniure $Ce_2Se_4$, on ne peut ici déplacer davantage d'oxygène et obtenir un tellurure. L'oxytellurure se distingue des oxysulfures et des oxyséléniures, de même formule générale mais de structure différente, par une stabilité chimique très importante. Pour préparer les tellurures, il est donc indispensable de partir d'un composé non oxygéné. Dans une première partie de nos recherches (2) nous avons fait réagir le tellure sur le chlorure de cérium anhydre placé dans une nacelle d'alumine, en atmosphère d'hydrogène vers 800° C. Il est nécessaire d'opérer en présence de graphite; la réaction est favorisée par formation intermédiaire de tellurure de carbone. A la température de l'expérience, la tension de vapeur du tellure est importante et ce corps disparaît assez rapidement du milieu réactionnel. On obtient ainsi le plus souvent un mélange de deux tellurures : l'un très riche en tellure, doré, dont nous poursuivons l'étude; l'autre de formule $CeTe_2$, noir bleuté, auquel est consacrée en partie cette Note.

Dans une seconde partie de nos travaux nous avons préparé $CeTe_2$ en faisant agir directement à 600° C, en tube de pyrex scellé sous vide, les quantités exactement calculées de cérium et de tellure.

$CeTe_2$. — Le produit obtenu (Ce % 34,92, Te % 65,32. Théorie : Ce % 35,45, Te % 64,55) possède un spectre de rayons X différent de ceux des polysulfure et polyséléniure de cérium, de même formule; il est quadratique, avec un rapport $c/a$ très voisin de 2 :

$$a = 4,51 \pm 0,01 \text{ kX}, \qquad c = 9,10 \pm 0,01 \text{ kX}, \qquad \frac{c}{a} = 2,018 \pm 0,003.$$

Il possède deux molécules $CeTe_2$ par maille élémentaire. Le calcul conduit à une densité de 7,06 g/ml. On a trouvé $d = 7,00$.

Le spectre est très voisin de celui de nombreux alliages $AB_2$ du type $Fe_2As$ (C 38). Le groupe de recouvrement est $P\,4/n\,mm$ ($D_{4h}^7$). Dans le but de confirmer la structure du tellurure de cérium, nous avons effectué les calculs d'intensité des raies du spectre de poudre en attribuant aux atomes

les positions suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| 2 Te (1) : | 0, 0, 0 ; | 1/2, 1/2, 0 ; |
| 2 Te (2) : | 0, 1/2, $u$ ; | 1/2, 0, $\overline{u}$ ; |
| 2 Ce : | 0, 1/2, $v$ ; | 1/2, 0, $\overline{v}$ ; |

Un excellent accord avec les intensités mesurées s'établit pour les valeurs $u = 0{,}375$, $v = -0{,}27$. Ces valeurs conduisent aux distances interatomiques suivantes : chaque Te (1) possède 12 voisins : 4 Ce à 3,33 kX, 4 Te (1) à 3,18 kX et 4 Te (2) à 4,09 kX.

Le précédent composé, chauffé dans un courant d'hydrogène vers 600° C, ou dans le vide vers 400° C, perd très progressivement du tellure. Au bout de 8 h on n'observe pas l'apparition d'une autre phase, bien que la composition corresponde à la formule $CeTe_{1,83}$. On note, par contre, des modifications très nettes du spectre quadratique. En particulier, le rapport $c/a$ déterminé avec une excellente précision par la position relative des couples de raies voisines 103-200, 105-213 et 106-311 atteint la valeur $2{,}034 \pm 0{,}003$. Le paramètre $c$ ne subit qu'une variation inappréciable et le paramètre $a$ diminue jusqu'à $4{,}47 \pm 0{,}01$ kX. La densité calculée dans l'hypothèse d'une structure lacunaire en tellure, donc avec 2 mol $CeTe_{1,83}$ par maille, est de 6,78 g/ml. La valeur mesurée est de 6,75.

On observe ainsi avec le tellurure de cérium un domaine d'homogénéité présentant une très étroite analogie avec ceux que nous avons mis en évidence dans les cas des polysulfures et des polyséléniures de lanthanides dont la structure et les propriétés sont cependant différentes.

$Ce_3Te_4$. — Par dissociation plus poussée de $CeTe_2$ dans le vide, à 950° C ou à 1100° C, la composition se stabilise au voisinage de $CeTe_{1,333}$ (Ce : 45,04 % soit $CeTe_{1,345}$). Le système cristallin est cubique, du type $Th_3P_4$ ($D_3^7$) avec $a = 9{,}547 \pm 0{,}006$ kX. La densité calculée est de 6,80 g/ml. Nous n'avons pu mettre en évidence un domaine d'homogénéité analogue à ceux présentés par $Ce_3S_4$ et $Ce_3Se_4$, qui ont le même type structural. Rappelons qu'avec ces composés on observe un passage continu jusqu'aux compositions $Ce_2S_3$ et $Ce_2Se_3$, par formation de lacunes de métal, mis surtout en évidence par les variations de densités, car le paramètre $a$ ne subit toujours qu'une variation inappréciable.

Dans le cas des tellurures de cérium, l'existence de lacunes n'entraîne qu'une faible variation de la densité théorique, qui passe de 6,80 g/ml pour $Ce_3Te_4$, à 6,72 g/ml pour la composition hypothétique $Ce_2Te_3$ à laquelle on attribue une maille élémentaire de dimension identique. Nos mesures de densités ne permettent pas d'apprécier une telle évolution. Cependant le processus de dissociation thermique de $CeTe_2$ ne met pas en évidence la formation intermédiaire de $Ce_2Te_3$ et il ne semble pas que ce composé existe.

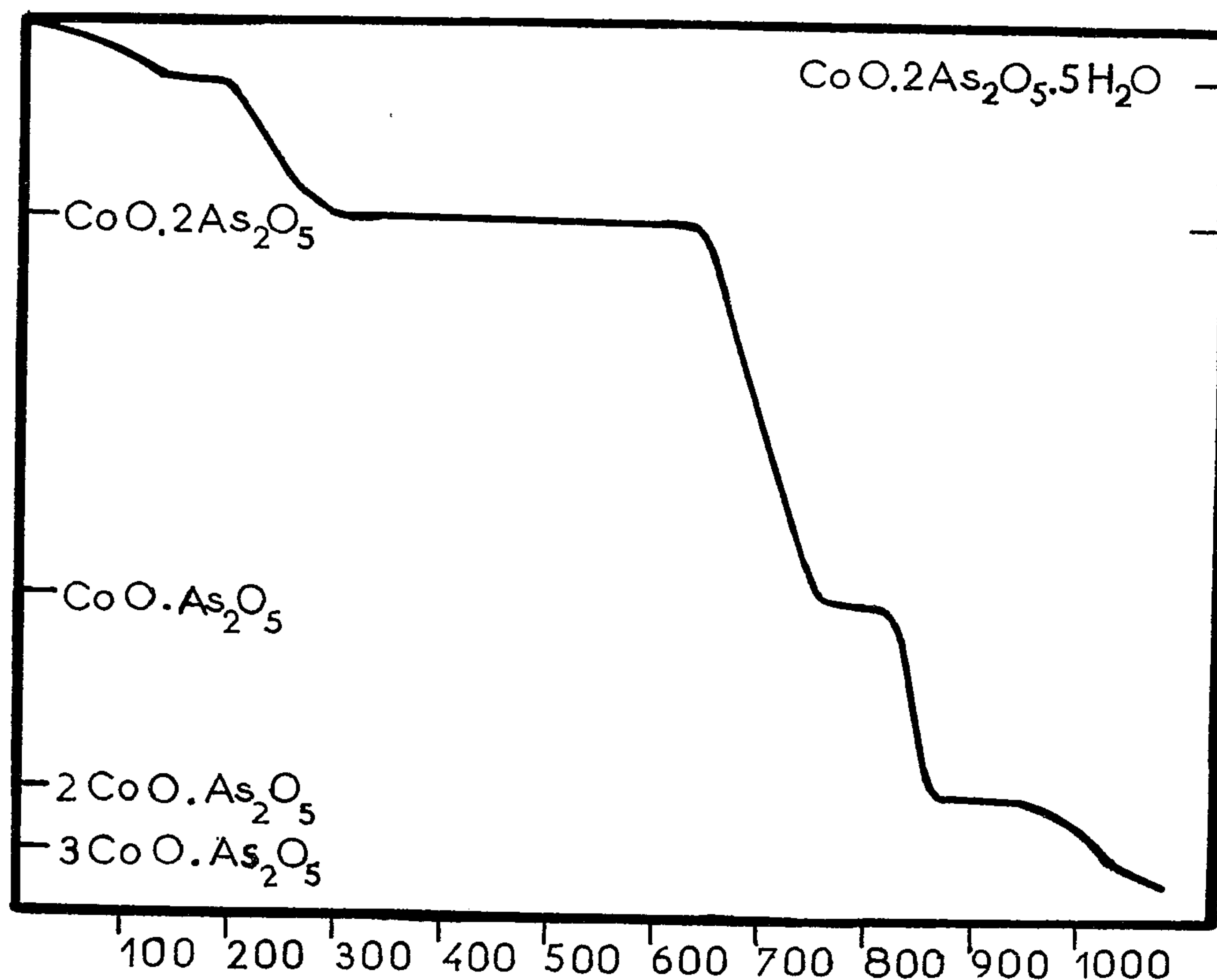
(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) L. Domange et A. Naderi Chirazi, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 150.

(2) A. Naderi Chirazi, *Thèse de Doctorat Université Pharmacie*, Paris, 1958.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les arséniates de cobalt. Caractérisation de divers arséniates de cobalt par pyrolyse fractionnée du biarséniate monocobalteux.* Note (*) de M^lles **Jeannine Masson**, **Bénédicte Charles-Messance**, M^me **Marthe Bastick** et M. **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Après avoir montré que la pyrolyse fractionnée de l'arséniate ou du phosphate défini par le rapport $XO/As_2O_5$ le plus faible (XO représentant l'oxyde d'un métal X), permettait de caractériser les principaux arséniates du métal X et constituait un mode d'exploration préalable à l'établissement du diagramme $XO - As_2O_5 - H_2O$ (1), nous avons indiqué qu'on




pouvait obtenir des résultats très intéressants par une étude beaucoup plus rapide, conduite à la thermobalance (2).

Désirant comparer les arséniates de cobalt à ceux de nickel étudiés précédemment (3), nous avons appliqué la méthode de la pyrolyse fractionnée à l'arséniate le plus acide de cobalt : le biarséniate monocobalteux pentahydraté $CoO.2\,As_2O_5.5\,H_2O$. Ce composé, non décrit jusqu'ici, a été identifié sans difficulté par la méthode des restes appliquée à quelques

ensembles obtenus par action, à 60°, d'hydroxyde cobalteux sur de l'acide arsénique très concentré (entre 65 et 70 %).

Ce sel cristallisant parfaitement en gros cristaux tabulaires, hygroscopiques, agissant sur la lumière polarisée, peut être aisément séparé complètement des eaux mères par essorage et dessiccation sur plaque poreuse.

C'est ce composé que nous avons soumis à des essais thermogravimétriques, conduits selon la méthode décrite précédemment.

Les courbes obtenues au cours de divers essais et dont nous reproduisons l'une d'elles, font nettement apparaître : la déshydratation globale du sel et la formation du composé $CoO.2\,As_2O_5$, puis sa décomposition sous l'action de la chaleur avec formation du métaarséniate $CoO.As_2O_5$, stable entre des limites de températures très voisines, du pyroarséniate $2CoO.As_2O_5$ et de l'orthoarséniate tricobalteux $3CoO.As_2O_5$.

Étant donné la vitesse de chauffe, la décomposition de ce dernier sel n'est sensible qu'au-dessus de 1000°.

Ces premières recherches montraient que le métaarséniate ne devait être stable que dans un domaine limité de températures.

Nous avons précisé ces résultats en procédant à des essais dans le vide, opérés à diverses températures constantes, choisies de façon à isoler les différents composés et à les identifier par leurs spectres de rayons X.

Entre 100 et 200°, le composé $CoO.2As_2O_5.5H_2O$ perd 4 mol d'eau sans qu'il soit possible de caractériser la formation d'hydrate intermédiaire.

Ce n'est qu'entre 300 et 400° qu'il devient anhydre en donnant le sel $CoO.2As_2O_5$.

Aux environs de 500°, ce sel devient rose et a perdu de 41 à 45 % de son poids; les échantillons ainsi obtenus sont caractérisés par des rapports moléculaires $CoO/As_2O_5$ variant de 0,89 à 1,2. Il est très difficile d'obtenir un sel caractérisé par le rapport 1.

L'examen aux rayons X devait démontrer que les sels ainsi préparés n'étaient pas constitués par des mélanges de biarséniate et de pyroarséniate mais par du métaarséniate souillé d'un peu de biarséniate ou de pyorarséniate; de plus, comme divers métaarséniates déjà étudiés, celui-ci se caractérise par une très lente dissolution dans l'acide chlorhydrique. Nous n'avons pas pu le réhydrater.

A 600°, le métaarséniate de cobalt conduit très rapidement au pyroarséniate violet, ayant un spectre de rayons X très net.

Le pyroarséniate de cobalt, lui-même, est décomposable dès 750° avec formation d'orthoarséniate de cobalt tribasique violet rouge, dont le spectre est également très caractéristique.

On note que ces résultats sont en accord avec ceux obtenus à la thermobalance, à ceci près que les températures de décomposition observées, qui sont fonction de la vitesse de chauffe, sont toujours supérieures à celles correspondant aux essais opérés sous vide.

L'orthoarséniate tricobalteux qui, dans les conditions de chauffe à la

thermobalance, n'est instable que vers 1000°, commence à se décomposer dans le vide dès 850°. Diverses chauffes prolongées à cette température nous ont conduits à un produit caractérisé par un rapport $CoO/As_2O_5$ voisin de 6 (5,6-5,8), correspondant, par conséquent, à un arséniate hexacobalteux de couleur bleu ardoise, lequel porté à 1000°, se décompose avec formation d'oxyde de cobalt brun.

L'examen aux rayons X de ces produits montre bien qu'il s'agit d'un composé défini et non d'un mélange d'orthoarséniate tricobalteux et d'oxyde de cobalt.

Signalons d'ailleurs que Taylor et Heyding (4), au cours d'une étude parue récemment (1958), signalent l'existence de ce composé.

*En résumé*, la méthode de pyrolyse fractionnée opérée soit thermogravimétriquement, soit dans le vide, en nous permettant de caractériser les arséniates de cobalt suivants : $CoO.2As_2O_5$, $CoO.As_2O_5$, $2CoO.As_2O_5$, $3CoO.As_2O_5$ et $6CoO.As_2O_5$, fait apparaître des différences avec les arséniates de nickel, notamment la stabilité beaucoup plus faible du méta-arséniate et l'existence d'un arséniate hexabasique.

Notons que les spectres des méta-, pyro- et orthoarséniates de cobalt et de nickel et des sels acides sont, comme on pouvait le supposer, quasi identiques.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) H. Guérin et coll., *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 440; H. Guérin, J. Masson et A. Artur, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 545-547.

(2) M. Bastick, H. Guérin avec la collaboration technique de L. Dutailly, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 77-80.

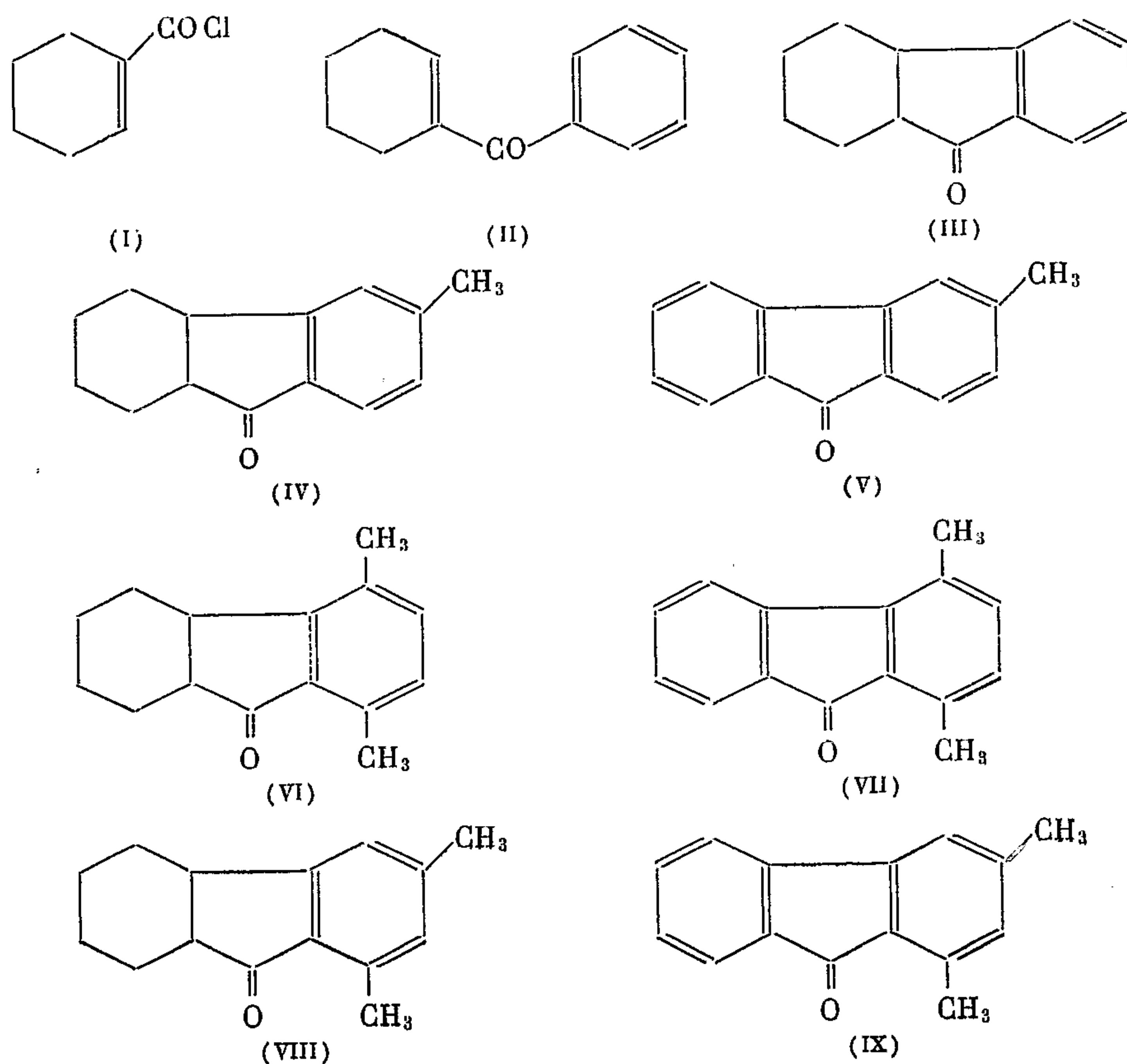
(3) H. Guérin et J. Masson, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 415.

(4) J. B. Taylor et R. D. Heyding, *Can. J. Chem.*, 36, 1958, p. 597-606.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de composés fluoréniques.* Note de MM. **Jean Colonge** et **Henri Daunis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le chlorure de l'acide cyclohexène-1 carboxylique est condensé avec des hydrocarbures benzéniques, en présence de chlorure d'aluminium; on obtient des hexahydrofluorénones déshydrogénables en fluorénones.

La condensation du chlorure de l'*acide cyclohexène-1 carboxylique* (I) sur des hydrocarbures aromatiques ne paraît pas avoir été examinée jusqu'ici. Signalons toutefois un travail de Baddeley et coll. ([1]) concernant l'action de (I) sur le cyclohexène, en présence de chlorure d'aluminium, qui fournit, après cyclisation par l'acide phosphorique et l'acide formique, la décahydrofluorénone.




En condensant le chlorure (I) avec le benzène, nous nous proposions de déterminer quel était le composé formé : tétrahydrobenzophénone (II) ou hexahydrofluorénone (III). Nous avons constaté qu'on obtient le dérivé fluorénique.

D'autre part, les hexahydrofluorénones peuvent présenter l'isomérie

cyclanique. C'est ainsi que Braude et Forkes [2] ont décrit l'hexahydrofluorénone (III) sous ses formes *cis* et *trans*. Le composé que nous avons obtenu à partir de (I) et du benzène présente les propriétés du dérivé *trans* des auteurs précédents : point de fusion, semicarbazone et dinitrophénylhydrazone identiques.

Les hexahydrofluorénones dont seulement (III) était connu, sont des composés solides, sauf la méthyl-3 hexahydrofluorénone qui est liquide; certaines donnent des semicarbazones et toutes des dinitrophénylhydrazones. Par chauffage avec du soufre, elles sont déshydrogénées en fluorénones qui sont connues et pour lesquelles nous trouvons des points de fusion concordants avec ceux de la littérature, sauf pour la diméthyl-1.4 fluorénone.

Au cours de la condensation de (I) avec le toluène, il est possible qu'il se fasse, à côté du produit principal *méthyl*-6 *hexahydro*-1.2.3.4.10.11 *fluorénone* (IV), une petite quantité d'un isomère de position car, après déshydrogénation sur soufre et chromatographie sur alumine, on isole à côté de la *méthyl*-3 *fluorénone* (V) F 65°, litt. [3] F 66°, un autre composé répondant aussi à la formule $C_{14}H_{10}O$ mais F 58° et qui serait un mélange de (V) et de méthyl-1 fluorénone que nous n'avons pas pu fractionner par chromatographie.

La condensation du chlorure (I) avec le *p*-xylène conduit à la *diméthyl*-5.8 *hexahydro*-1.2.3.4.10.11 *fluorénone* (VI) qui, par déshydrogénation, fournit la *diméthyl*-1.4 *fluorénone* (VII) F 90°; or, Schaarschmidt et Herzenberg [4] indiquent F 108°. En oxydant le diméthyl-1.4 fluorène, préparé par l'un de nous [5], on obtient la diméthyl-1.4 fluorénone F 90°.

Enfin, la condensation de (I) avec le *m*-xylène permet d'obtenir la *diméthyl*-6.8 *hexahydro*-1.2.3.4.10.11 *fluorénone* (VIII) qu'une déshydrogénation transforme en *diméthyl*-1.3 *fluorénone* (IX) F 110°, alors que Chardonnens et Wurmli [6] indiquent F 112°.

| Hexahydrofluorénones. | É (°C). | F (°C). | SMC (°C). | DNT (°C). |
|---|---|---|---|---|
| Hexahydro-1.2.3.4.10.11 fluorénone... | 135-135/4 | 42 | 215 | 189 |
| Méthyl-3 | 135/2-3 | - | 220 | 190,5 |
| Diméthyl-5.8 | 152-154/2-3 | 84 | - | 206 |
| Diméthyl-6.8 | 145-146/3 | 47,5 | - | 189 |

(1) *Chem. Soc.*, 1953, p. 124.
(2) *Chem. Soc.*, 1953, p. 2215.
(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1202.
(4) *Ber.*, 53, 1920, p. 1394.
(5) *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 75.
(6) *Helv. Chim. Acta*, 33, 1956, p. 1338.

(*Faculté des Sciences, Chimie organique, Lyon.*)

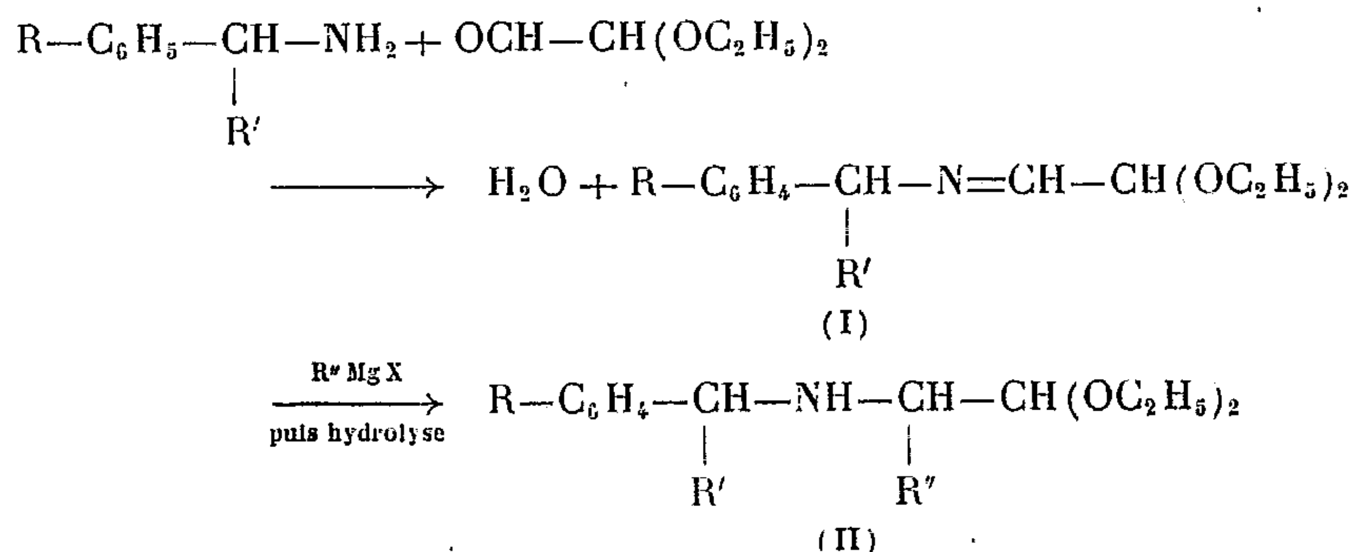
CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode de synthèse des N-benzylamino-1 alcoyl (ou aryl)-1 diéthoxy-2.2 éthanes.* Note de Mlle **Nicole Vinot**, présentée par M. Marcel Delépine.

On a préparé des aminoacétals de formule $R—C_6H_4—CH(R')—NH—CH(R'')—CH(OC_2H_5)_2$ par action des organomagnésiens sur les N-benzyliminoacétals obtenus par condensation du monoacétal du glyoxal sur la benzylamine, la méthyl-4 benzylamine et la benzhydrylamine.

Dans le but d'obtenir des éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines substituées en position 3 par cyclisation, sous l'action de $BF_3$, des N-benzylamino-1 alcoyl (ou aryl)-1 diéthoxy-2.2 éthanes, nous avons cherché à préparer ces derniers composés par une méthode générale.

Pour cela nous avons tout d'abord essayé de condenser directement les benzylamines avec les α-bromacétals diéthyliques. Nous avons constaté que, d'une façon générale, cette réaction fournit des mélanges à partir desquels il est impossible d'extraire, dans de bonnes conditions, le produit cherché. Nous avons pu cependant par ce procédé obtenir le N-benzylamino-1 méthyl-1 diéthoxy-2.2 éthane avec un rendement de 55 % en traitant la benzylamine par l'acétal de l'α-bromopropanal.

La méthode de préparation la plus avantageuse, calquée sur celle qui a été utilisée pour obtenir les phénylaminoacétals α-substitués ([1]), consiste à condenser les organomagnésiens sur les N-benzyliminoacétals résultant de l'action du monoacétal du glyoxal sur les benzylamines primaires




C'est ainsi que nous avons préparé, avec de bons rendements, un certain nombre de N-benzylaminoacétals diéthyliques substitués de formule (II) à partir des iminoacétals dérivant de la benzylamine, de la méthyl-4 benzylamine et de la benzhydrylamine.

A. *Préparation des N-benzyliminoacétals* (I). — Ces composés sont obtenus par condensation directe, sans solvant, des benzylamines primaires avec le monoacétal du glyoxal suivant le mode opératoire qui avait été

utilisé par Schlittler et Müller [2] pour obtenir le premier terme de la série.

Le monoacétal du glyoxal est préparé par oxydation de l'acétal de l'aldéhyde glycérique par le tétracétate de plomb [3].

La méthyl-4 benzylamine est obtenue par action de l'hydrate d'hydrazine sur le (méthyl-4 benzyl) phtalimide et la benzhydrylamine résulte de l'hydrogénation par nickel de Raney de l'oxime de la benzophénone [4].

Ces iminoacétals sont des liquides incolores, mobiles, stables.

*Iminoacétals obtenus* (I).

| R. | R'. | Formule brute. | Constantes physiques. | Rdt (%). |
|---|---|---|---|---|
| H | H | $C_{13}H_{19}O_2N$ | $É_{25}$ 166-168° | 50 |
| $CH_3$ (4) | H | $C_{14}H_{21}O_2N$ | $É_{12}$ 162-163°; $n_D^{18}$ 1,499; $d_4^{18}$ 0,990 | 69 |
| H | $C_6H_5$ | $C_{19}H_{23}O_2N$ | $É_{1,5}$ 170-173°; $n_D^{23}$ 1,550; $d_4^{23}$ 1,042 | 84 |

B. *Préparation des N-benzylaminoacétals substitués* (II). — Le N-benzyl et le N-(méthyl-4 benzyl) iminoacétals réagissent facilement, dès la température ambiante, sur les organomagnésiens, au sein de l'éther anhydre. On obtient ainsi les N-benzylaminoacétals dérivant de ces deux composés par une méthode identique à celle que nous avons employée précédemment pour préparer une autre série d'aminoacétals substitués [5].

Dans le cas du N-benzhydryliminoacétal l'action des organomagnésiens est beaucoup plus difficile. La réaction se fait uniquement à chaud, dans le benzène, et le rendement tombe à 14 % quand on fait agir $C_6H_5MgBr$ sur cet iminoacétal.

*Aminoacétals obtenus* (II).

| R. | R'. | R''. | Formule brute. | Constantes physiques. | Rdt (%). |
|---|---|---|---|---|---|
| H | H | $CH_3$ | $C_{14}H_{23}O_2N$ | $É_{0,75}$ 95-97°; $n_D^{19}$ 1,492; $d_4^{19}$ 0,982 | 75 |
| H | H | $C_2H_5$ | $C_{15}H_{25}O_2N$ | $É_{0,75}$ 109-110°; $n_D^{20}$ 1,489; $d_4^{20}$ 0,978 | 72 |
| H | H | $C_6H_5$ | $C_{19}H_{25}O_2N$ | $É_{0,4}$ 138-140°; $n_D^{20}$ 1,529 | 62 |
| $CH_3$ (4) | H | $CH_3$ | $C_{15}H_{25}O_2N$ | $É_{0,5}$ 112-114°; $n_D^{19}$ 1,489; $d_4^{19}$ 0,951 | 75 |
| $CH_3$ (4) | H | $C_2H_5$ | $C_{16}H_{27}O_2N$ | $É_{0,4}$ 108-110°; $n_D^{19}$ 1,489; $d_4^{19}$ 0,945 | 64 |
| $CH_3$ (4) | H | $C_6H_5$ | $C_{20}H_{27}O_2N$ | $É_{0,7}$ 164-166°; $n_D^{18}$ 1,529; $d_4^{18}$ 1,012 | 56 |
| H | $C_6H_5$ | $CH_3$ | $C_{20}H_{27}O_2N$ | $É_{0,5}$ 138-140°; $n_D^{26}$ 1,536; $d_4^{26}$ 1,037 | 51 |
| H | $C_6H_5$ | $C_2H_5$ | $C_{21}H_{29}O_2N$ | $É_{0,15}$ 140-145°; $n_D^{18}$ 1,530; $d_4^{18}$ 1,015 | 57 |
| H | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | $C_{25}H_{29}O_2N$ | $É_1$ 189-193°; $n_D^{21}$ 1,568; | 14 |

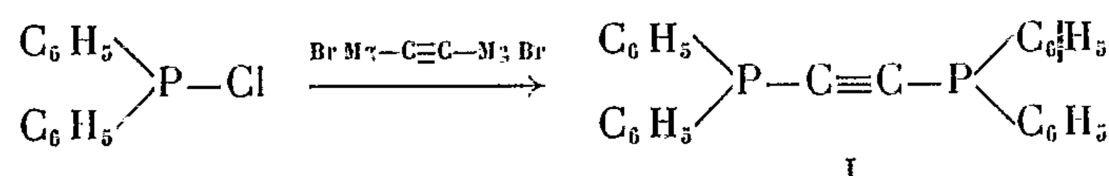
(1) R. QUELET et M. CHASTRETTE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2602.
(2) E. SCHLITTLER et J. MÜLLER, *Helv. chim. Acta*, 31, 1948, p. 914.
(3) H. O. L. FISCHER et E. BAER, *Helv. chim. Acta*, 18, 1935, p. 514.
(4) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 4, 1937, p. 1121.
(5) R. QUELET, J. HOCH et Mlle N. VINOT, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1583.

(*Laboratoire de Chimie organique II,*
*Faculté des Sciences, Paris.*)

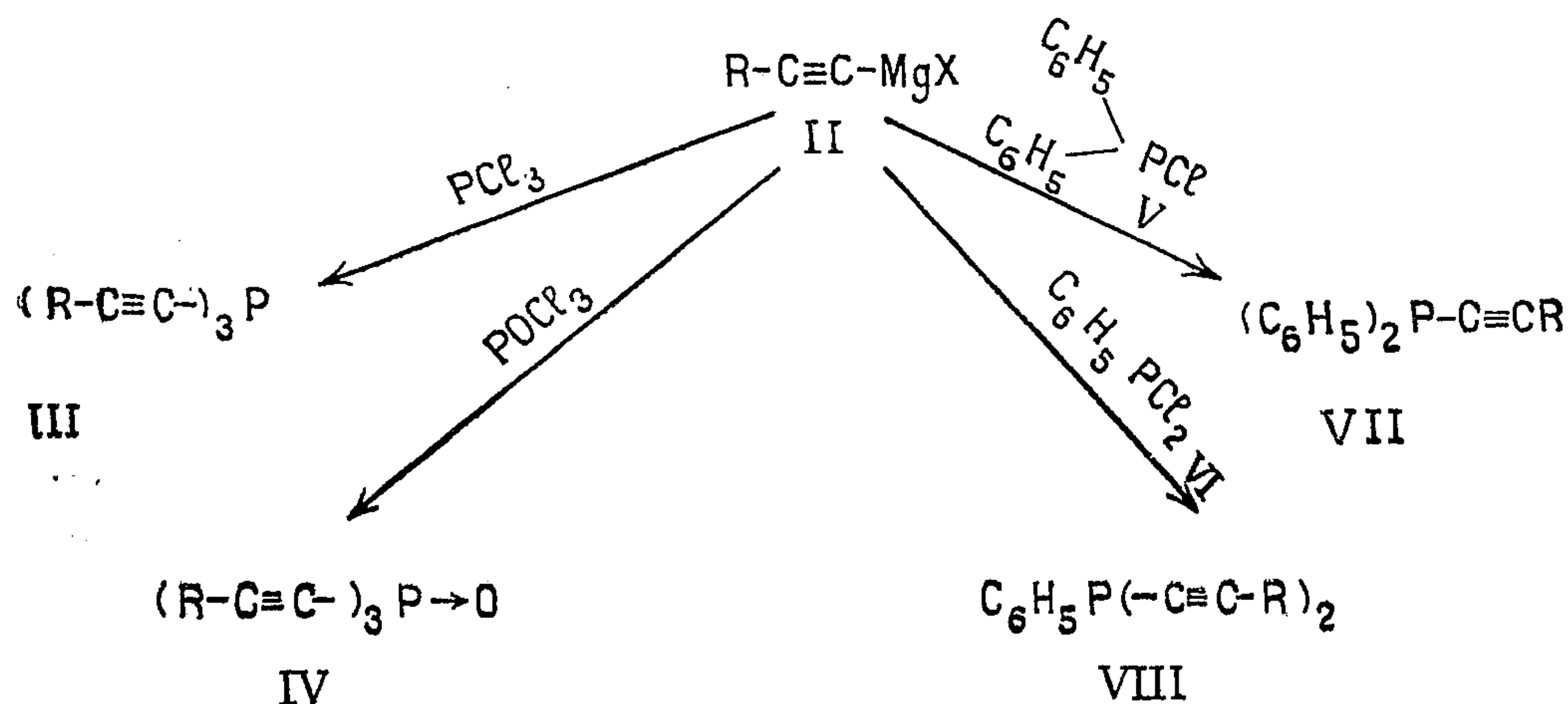
CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés acétyléniques du phosphore.* Note (*) de MM. **Wladyslaw Chodkiewicz**, **Paul Cadiot** et **Antoine Willemart**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les phosphines acétyléniques peuvent être préparées par double décomposition entre les magnésiens d'acétyléniques monosubstitués et divers dérivés halogénés du phosphore. La diphényléthynylphosphine a été obtenue par chauffage en présence de potasse de la diphényl(méthyl-3 butyne-1 ol-3)-yl phosphine et présente les réactions habituelles des composés acétyléniques vrais.

Les composés acétyléniques du type $>$P—C≡C— où le phosphore est directement rattaché à un atome de carbone de la triple liaison ont été très peu étudiés. En 1921 E. de Malher [1] décrit la préparation d'une sorte de carbure de phosphore par action du trichlorure de phosphore sur le magnésien de l'acétylène; par la suite les résultats de ce travail ont été contestés [2]. En 1933 E. Bergmann et A. Bondi [3] ont indiqué une méthode de préparation des acides aryléthynylphosphiniques Ar—C≡C—$PO_3H$. Plus récemment H. Hartmann, C. Beermann et H. Czempik [4] ont décrit la préparation du di-(diphénylphosphino) acétylène I et étudié quelques-unes de ses propriétés (oxydation, sulfuration, etc.)




Dans la présente Note nous désirons reporter les premiers résultats, très encourageants, que nous avons obtenus dans ce domaine.




Les magnésiens acétyléniques II en solution dans le tétrahydrofuranne se prêtent facilement à une double décomposition avec divers dérivés halogénés du phosphore pour fournir :

— avec le trichlorure de phosphore les trialcynylphosphines III;

— avec l'oxychlorure de phosphore les oxydes de phosphine correspondants IV;

— avec les chlorophosphines V et VI respectivement les phénylalcynylphosphines VII et VIII.

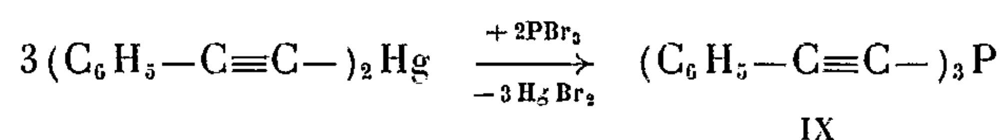
Les résultats que nous avons obtenus sont groupés dans le tableau ci-dessous :

| Dérivés halogénés du phosphore. | Dérivés acétyléniques. | Type. | Phosphines formées. Rdt (%). | Finst (°C). |
|---|---|---|---|---|
| $PCl_3$ ................ | Phénylacétylène | III | 90 | 91 |
| $PCl_3$ ................ | Propynyl-9 anthracène | III | 89 | 256 |
| $POCl_3$ ............... | Phénylacétylène | IV | 77 | 126 |
| $C_6H_5PCl_2$ ............ | Propynyl-9 anthracène | VIII | 90 | 193 (**) |
| $(C_6H_5)_2PCl$ .......... | Phénylacétylène | VII | 79 | 43 |
| $(C_6H_5)_2PCl$ .......... | Méthylbutynol (*) | VII | 76 | 76 |

(*) Condensation effectuée sur le dérivé pyrannylé du méthylbutynol et dépyrannylation après réaction dans le mélange méthanol-eau légèrement sulfurique.

(**) Fusion à 179°, resolidification et nouvelle fusion à 193°.

Nous avons constaté que le tribromure de phosphore réagit aisément sur le dérivé mercurique du phénylacétylène à froid en solution dans le mélange éther-tétrahydrofuranne pour former la tri-(phényléthynyl) phosphine IX



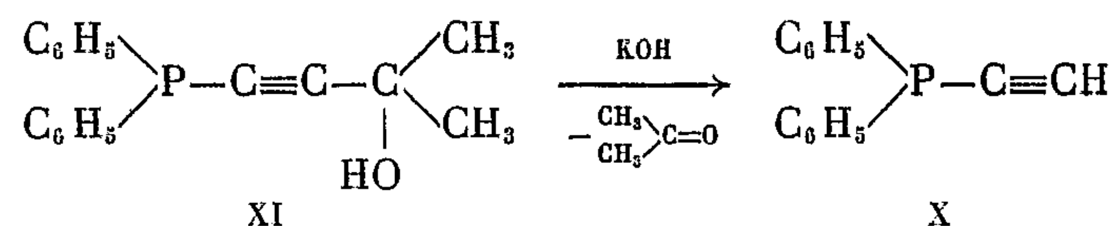
$$3(C_6H_5-C\equiv C-)_2Hg \xrightarrow[-3HgBr_2]{+2PBr_3} (C_6H_5-C\equiv C-)_3P$$

IX

Dans ces conditions le trichlorure de phosphore reste sans action même à l'ébullition.

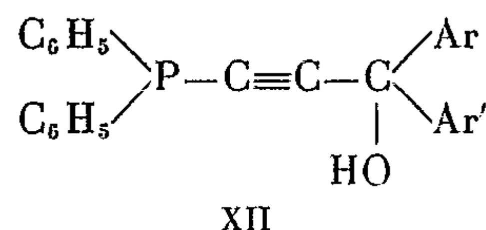
Le magnésien de l'acétylène lui-même paraît faire exception et ne conduit pas dans les conditions précédentes aux phosphines acétyléniques vrais. En particulier, sous l'action du trichlorure de phosphore et de l'oxychlorure de phosphore, il ne se forme que des polymères noirâtres.

Nous avons cependant réussi à préparer la diphényléthynylphosphine X par distillation sous vide en présence de potasse ([5]) de la diphényl-(méthyl-3 butyne-1 ol-3)-yl phosphine XI (F 35°, Rdt 68 %, dosage de la fonction acétylénique vraie : 99 %)




La formation en traces de ce produit X a été signalée ([4]) (mise en évidence par les sels cuivreux) lors du chauffage de la diphosphine I en présence de potasse.

C'est un solide incolore, assez stable, purifiable par recristallisation dans l'alcool, qui présente la plupart des réactions des composés acétyléniques vrais. En particulier cette phosphine X se condense aisément avec les cétones aromatiques (potasse, tétrahydrofuranne, 20°, 5 à 15 mn) pour fournir les alcools XII dont certains représentants sont groupés dans le tableau ci-dessous.




XII

| | Alcools XII. | |
|---|---|---|
| Cétones. | Rdt (%). | F (°C). |
| Benzophénone | 95 | 143 |
| Fluorénone | 85 | 133 |
| Anthrafuschone | 90 | 202 |

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) E. DE MALHER, *Bull. Soc. Chim.*, (4) 29, 1921, p. 1071.

(2) H. BRAND, *Diplom-Arbeit*, Braunschweig, 1950.

(3) E. BERGMANN et A. BONDI, *Ber. Chem. Gesells.*, 66, 1933, p. 278.

(4) H. HARTMANN, C. BEERMANN et H. CZEMPIK, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 287, 1956, p. 261.

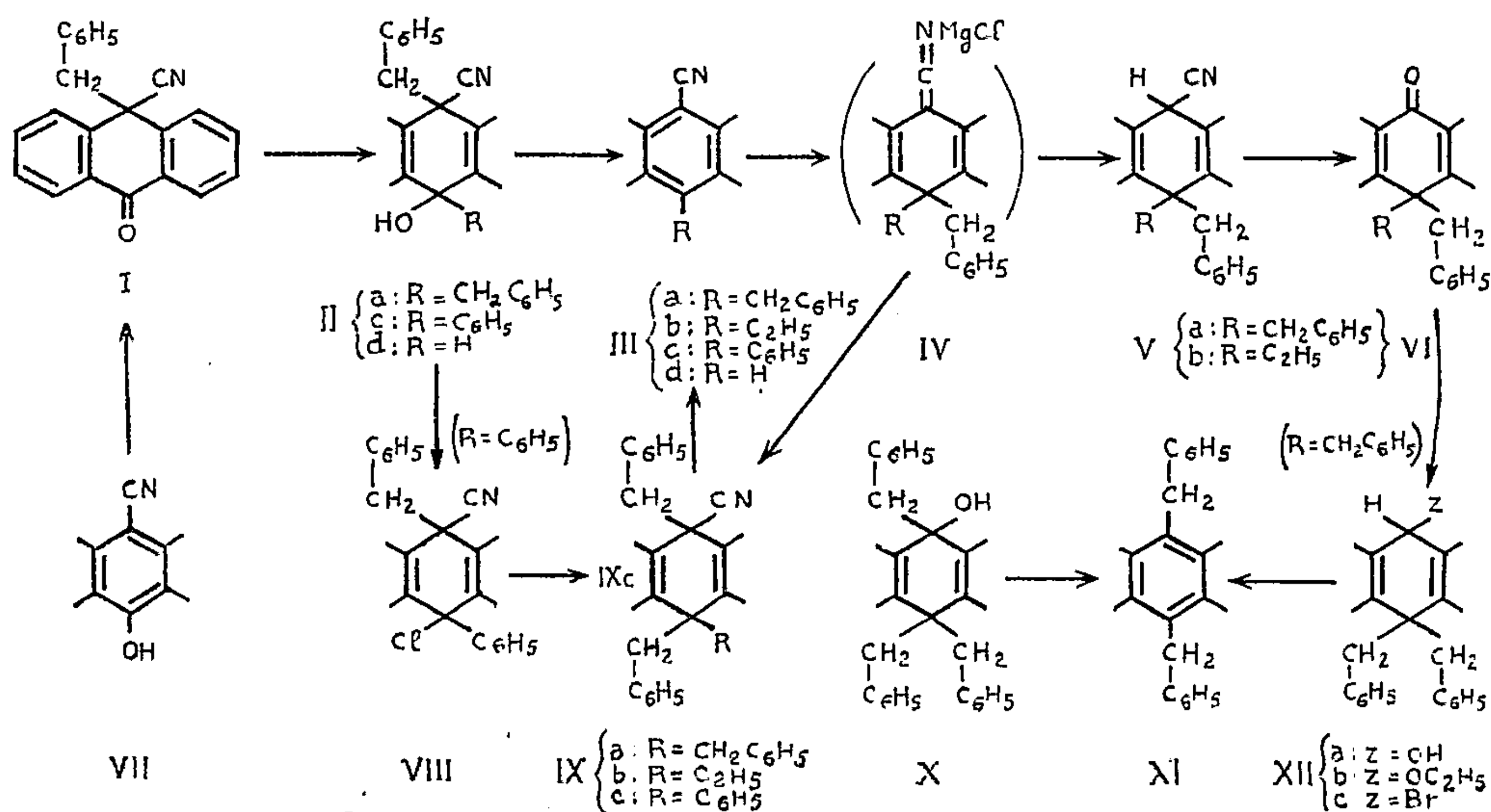
(5) W. CHODKIEWICZ, *Ann. Chim.*, 11, 1957, p. 821.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'addition 1,6 et d'alcoylation sur des nitriles anthracéniques mésosubstitués. Réactions d'aromatisation de benzyl-9 dihydroanthranols-10.* Note (*) de MM. **Guy Rio** et **Bernard Sillion**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Benzylation spontanée par $C_6H_5CH_2Cl$ après addtion 1,6 de $C_6H_5CH_2MgCl$ aux cyano-9 anthracènes, éthylé ou phénylé en 10, formant des cyanodihydroanthracènes trisubstitués. Obtention de l'un d'eux à partir du cyano-9 anthranol-10, par l'intermédiaire de la cyano-9 benzyl-9 anthrone-10. Aromatisation acide de benzyl-9 dihydroanthranols-10 : élimination de $C_6H_5CH_2OH$ ou transposition.

Un réactif organomagnésien contient fréquemment de l'halogénure qui lui a donné naissance, surtout si l'on en emploie plus qu'il est nécessaire pour la quantité de métal. En général, la présence de cet halogénure n'a pas d'importance : il n'intervient pas dans la réaction. Nous avons eu l'occasion de voir qu'il n'en est pas toujours ainsi [1]. Lorsque le cyano-9 benzyl-10 anthracène, III *a*, notamment, est opposé au chlorure de benzylmagnésium, nous avons constaté qu'il faut veiller à éliminer totalement le chlorure de benzyle pour obtenir le nitrile dihydroanthracénique V *a*, résultant de l'addition 1,6 du magnésien au nitrile III *a*. Sinon l'halogénure en excès alcoyle spontanément la forme cétène-iminate magnésien, IV, du nitrile dibenzylé, V *a*, et l'on isole le nitrile tribenzylé, IX *a*.

1. Cette réaction d'alcoylation par $C_6H_5CH_2Cl$, après addition de magnésien benzylique, a été étendue à deux autres nitriles anthracéniques, les nitriles éthylé, III *b*, et phénylé, III *c*.




Le nitrile éthylé, III *b* [2], [1], traité par $C_6H_5CH_2MgCl$ sans $C_6H_5CH_2Cl$ en excès, conduit au nitrile éthylé et monobenzylé, V *b*, $C_{24}H_{21}N$,

$F_{inst}$ 125-126°. Le nitrile phénylé, III *c* [3], dans les mêmes conditions, donne surtout des résines; on n'a pas pu isoler le composé attendu.

Le nitrile éthylé et benzylé, V *b*, comme son analogue dibenzylé V *a* [1], se dissout dans la potasse méthanolique ou le triton B; à l'air la solution orangée s'autoxyde facilement en benzyl-10 éthyl-10 anthrone-9, VI *b*, $C_{23}H_{20}O$, $F_{inst}$ 115-116°.

Les deux nitriles III *b* et III *c*, soumis à l'action de $C_6H_5CH_2MgCl$ en présence de $C_6H_5CH_2Cl$, conduisent directement aux nitriles dihydro-anthracéniques trisubstitués IX *b* et IX *c*, analogues à IX *a*. Toutefois le rendement en nitrile éthylé et dibenzylé, IX *b*, $C_{31}H_{27}N$, $F_{inst}$ 213-214° (48 %), est nettement supérieur au rendement en nitrile phénylé et dibenzylé, IX *c*, $C_{35}H_{27}N$, $F_{inst}$ 266-268° (25 %), ce qui est en accord avec les résultats observés lors de l'action du magnésien exempt d'halogénure.

Les deux nitriles trisubstitués IX *b* et IX *c*, comme le composé tribenzylé IX *a* [1], se scindent à 275° sous vide. Dans chaque cas on observe un mode unique de scission : il y a formation de dibenzyle (diphényl-1.2 éthane) et régénération du nitrile anthracénique, III *b* ou III *c*.

2. Le nitrile phénylé et dibenzylé, IX *c*, a été obtenu par une voie totalement différente à partir du cyano-9 anthranol-10, VII [3]. Nous avons constaté que ce dernier existe plutôt sous forme anthranol, VII, que sous forme anthrone tautomère, comme le montrent les spectres ultra-violet-visible (de type anthracénique) et infrarouge [$\nu$ (OH associé) : 3 300 $cm^{-1}$; pas de bande de C=O].

Le sel de sodium du cyananthranol a été soumis à l'alcoylation par le bromure de benzyle; il donne avec un bon rendement (90 %) la cyano-9 benzyl-9 anthrone-10, I, $C_{22}H_{15}ON$, dimorphe, $F_{inst}$ 141-142° et $F_{inst}$ 148-150°, qui possède déjà en place deux des substituants du composé IX *c*. Un troisième substituant, le phényle, est introduit par action du bromure de phénylmagnésium. Puis la chloruration du carbinol obtenu, II *c*, $C_{28}H_{21}ON$, $F_{inst}$ 209-210°, par le chlorure d'acétyle dans le chloroforme, conduit au dérivé chloré, VIII, $C_{28}H_{20}NCl$, $F_{inst}$ 196-197°. Enfin, ce dernier, par action de $C_6H_5CH_2MgCl$, est transformé en nitrile phénylé et dibenzylé, IX *c*, qu'on a identifié avec le produit obtenu à partir du nitrile phénylé, III *c*.

3. Nous avons essayé d'obtenir le nitrile dibenzylé, V *a* [1], en utilisant comme matière de départ la dibenzyl-9.9 anthrone-10, VI *a* [4]. Cette anthrone, VI *a*, traitée par $LiAlH_4$, conduit au dibenzyl-9.9 dihydro-9.10 anthranol-10, XII *a*, $F_{inst}$ 177-178°, déjà isolé [F 172° [5]] à partir de la même anthrone, VI *a*, mais en employant l'amalgame d'aluminium dans le mélange benzène-éthanol. En utilisant ce dernier réducteur dans l'éthanol seul, on obtient, non plus le dihydroanthranol XII *a*, mais son éther éthylique, XII *b*, $C_{30}H_{28}O$, $F_{inst}$ 154-155°. Ces deux corps sont aisément transformés par HBr en dérivé bromé, XII *c*, $C_{28}H_{23}Br$, $F_{inst}$ 128-130°.

Les tentatives de cyanuration du bromure XII *c* ont échoué. Une solution hydroacétonique de KCN provoque surtout une réaction d'hydro-

lyse, qui régénère le dihydroanthranol XII *a*; mais la formation d'une faible quantité de dibenzylanthrone, VI *a*, permet de supposer qu'il y a eu cyanuration partielle, suivie d'une autoxydation rapide ([1]) du nitrile V *a* en dibenzylanthrone, VI *a*, sous l'influence de l'alcalinité du milieu.

Une autre réaction a lieu lorsqu'on emploie le cyanure cuivreux et la pyridine; il y a élimination de HBr avec migration d'un benzyle, et l'on isole uniquement du dibenzyl-9.10 anthracène, XI ([6]).

Une réaction du même type a été observée avec le dibenzyl-9.9 dihydroanthranol-10 précédent, XII *a*, qui, sous l'action des acides ($H_2SO_4 + CH_3CO_2H$), se déshydrate en donnant le même hydrocarbure, XI.

Si l'on remplace, dans les corps précédents, les deux benzyles par des phényles, c'est-à-dire si l'on opère avec le diphényl-9.9 dihydroanthranol-10 ([7]) ou son ester bromhydrique ([7]), on n'observe pas de transpositions semblables; il ne se forme pas de diphényl-9.10 anthracène.

Par contre, ce sont des réactions d'élimination d'alcool benzylique qui ont lieu chez les dihydroanthranols-10 dérivés de la cyano-9 benzyl-9 anthrone-10, I, où un benzyle est géminé avec un cyano. Le carbinol secondaire, II *d*, $C_{22}H_{17}ON$, $F_{inst}$ 118-120°, et le carbinol tertiaire, II *a*, $C_{29}H_{23}ON$, $F_{inst}$ 189-190°, résultent respectivement, soit de la réduction par $KBH_4$, soit du « grignardage » de cette anthrone, I. Les trois dihydroanthranols, secondaire II *d*, et tertiaires, II *a* et II *c*, par action de $H_2SO_4$ en solution dioxanique ou acétique, perdent une molécule d'alcool benzylique avec formation des nitriles anthracéniques, III *d*, III *a* et III *c*.

Une élimination semblable est décrite ([8]) : le tribenzyl-9.9.10 dihydroanthranol-10, X, donne le dibenzyl-9.10 anthracène, XI. Pour les deux carbinols tertiaires, II *a* et II *c*, cette réaction n'est donc pas inattendue; mais pour le carbinol secondaire benzylé et cyané, II *d*, on aurait pu s'attendre à une réaction de déshydratation avec migration de benzyle, semblable à celle du carbinol secondaire dibenzylé, XII *a*.

La réaction de migration transannulaire observée avec XII *a*, apparentée à la migration rétropinacolique, est sans doute le premier exemple de ce type en série dihydroanthracénique.

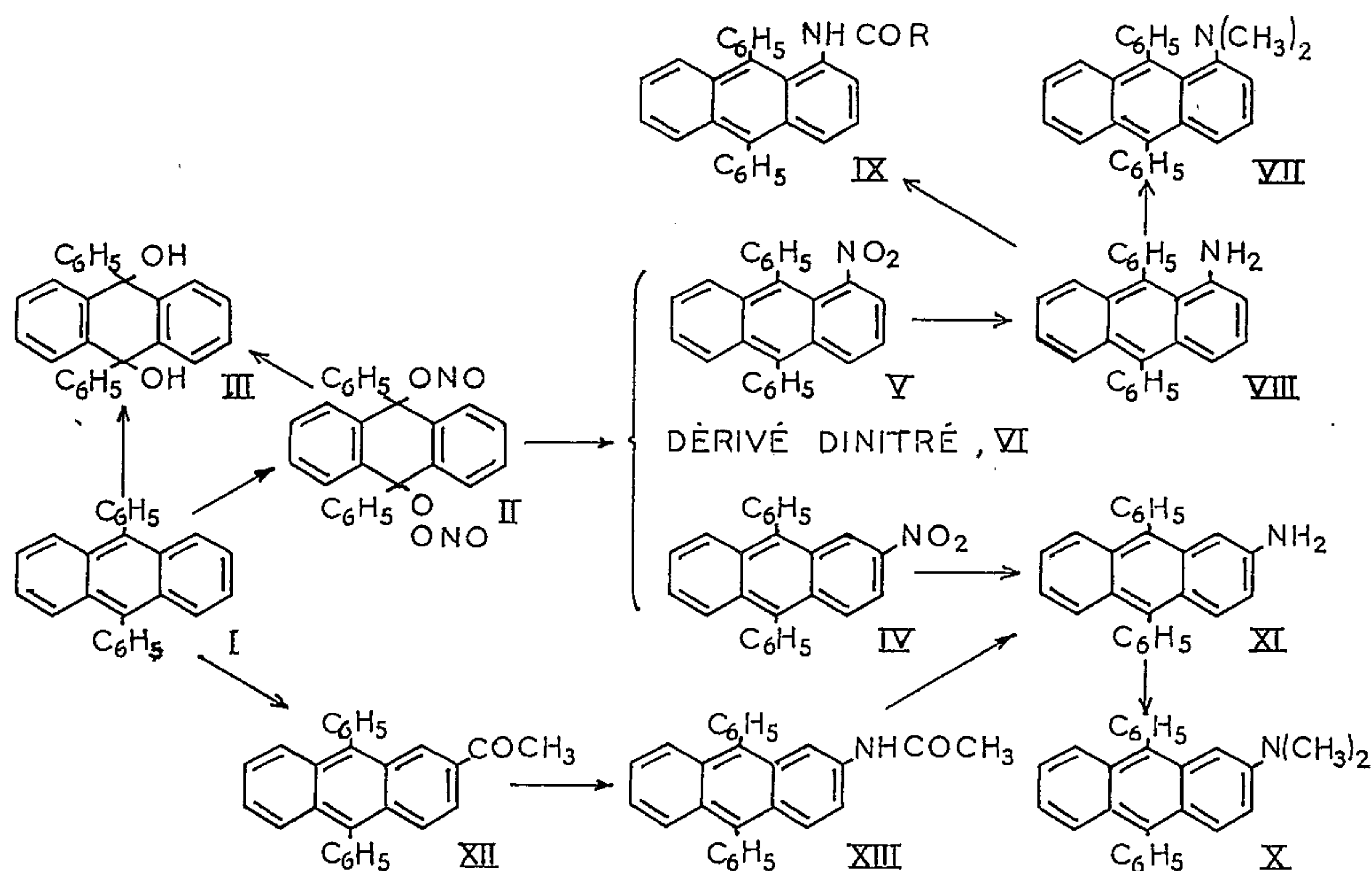
(*) Séance du 25 janvier 1960.

([1]) G. RIO et B. SILLION, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 256.
([2]) R. LALANDE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1798; *Thèse*, Bordeaux, 1955.
([3]) CH. DUFRAISSE et J. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 14, 1947, p. 302.
([4]) F. HALLGARTEN, *Berichte*, 21, 1888, p. 2508.
([5]) A. L. J. BECKWITH et W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1001.
([6]) E. LIPPMANN et I. POLLAK, *Monatsh.*, 23, 1902, p. 672.
([7]) C. LIEBERMANN et S. LINDENBAUM, *Berichte*, 38, 1905, p. 1799.
([8]) E. DE BARRY-BARNETT et J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 566.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention de dérivés nitrés du mésodiphénylanthracène à partir du produit d'addition des vapeurs nitreuses. Les amines correspondantes.* Note (*) de M. **Jacques Perronnet**, présentée par M. Charles Dufraisse.

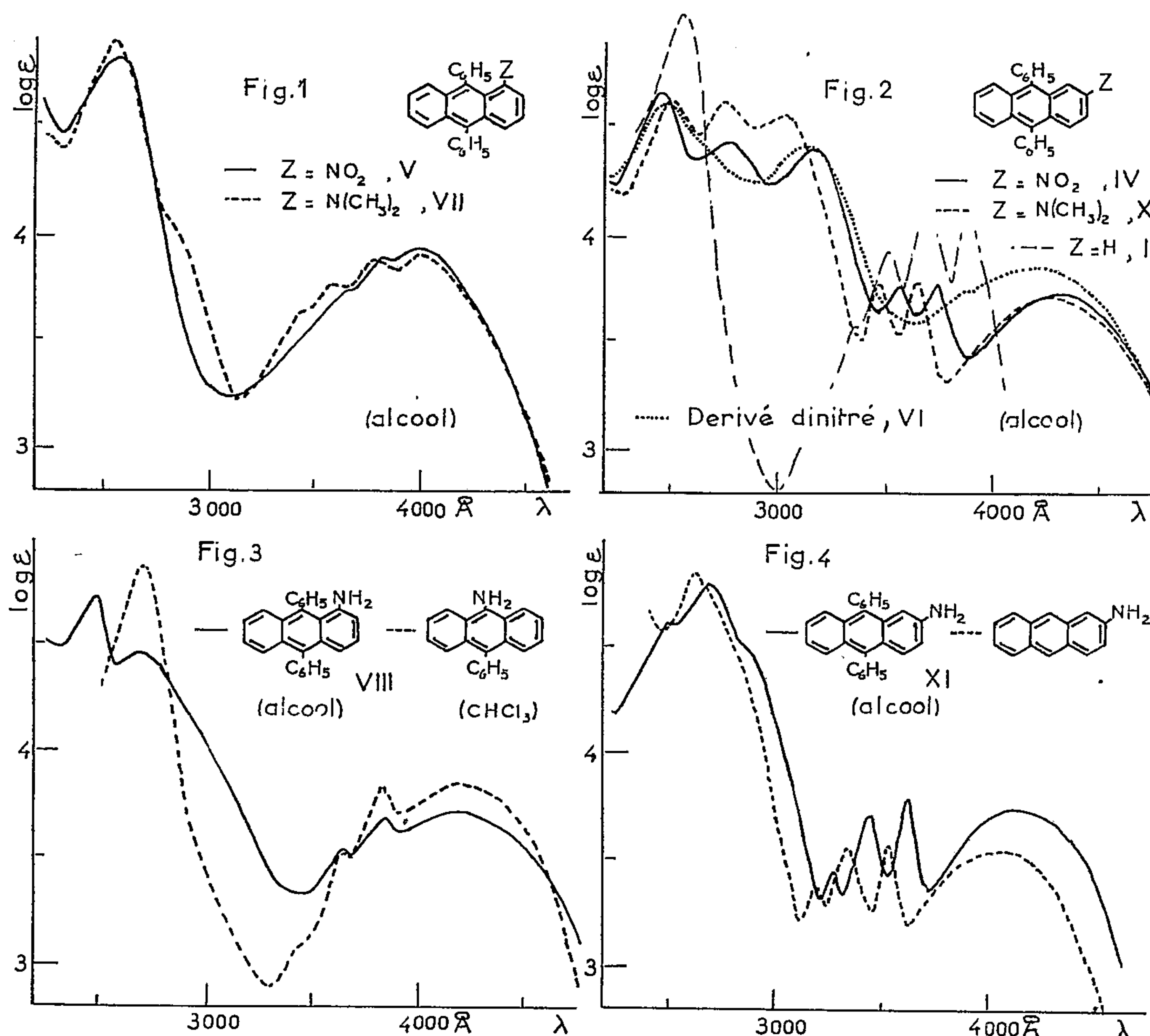
Le produit d'addition des vapeurs nitreuses sur le diphényl-9.10 anthracène se transforme en dérivés nitrés. La détermination des formules des amines correspondantes a permis d'identifier les nitro-1 et nitro-2 diphényl-9.10 anthracène, le premier se formant en large prépondérance.

La curieuse action des vapeurs nitreuses sur le mésodiphénylanthracène, I, a été reportée antérieurement ([1]), et l'instabilité du produit obtenu, probablement un diester nitreux et « pernitreux », II, a été soulignée à ce propos. Outre que ce composé s'hydrolyse facilement en diquinols III, on avait signalé sa transformation aisée en un produit jaune V, dont la constitution de dérivé nitré en α est établie ici.




Si l'on chauffe au reflux une solution du composé II dans du benzène anhydre, on obtient après chromatographie, dans l'ordre d'entraînement : 3 à 5 % d'un produit orangé, IV; 45 % environ du produit jaune signalé, V; 10 à 15 % d'un second produit orangé, VI; le reste étant constitué par les diquinols III, et par des résines. Les produits IV, V et VI ont des solutions fluorescentes et photooxydables; leurs spectres d'absorption rappellent ceux des dérivés anthracéniques (*fig.* 1 et 2). Les compositions centésimales ont confirmé qu'il s'agissait de nitrodiphénylanthracènes : IV et V sont mononitrés, VI dinitré.

*Nitro*-1 *et amino*-1 *diphényl*-9.10 *anthracène*. — L'analogie entre les spectres d'absorption (*fig.* 1) du produit jaune et du diméthylamino-1 diphényl-9.10 anthracène, VII, ([2]), laissait supposer que V était nitré en α. Ses propriétés chimiques l'ont confirmé : V a été réduit en amine et le produit de diméthylation de celle-ci identifié avec un échantillon




authentique de VII. Le produit jaune est donc le nitro-1 diphényl-9.10 anthracène, V, $C_{26}H_{17}O_2N$, $F_{inst}$ 221-222°.

L'amino-1 diphényl-9.10 anthracène, VIII, $C_{26}H_{19}N$, $F_{inst}$ 229-230°, produit jaune à fluorescence verte, n'était pas connu non plus. Sa courbe d'absorption (*fig.* 3) s'apparente à celle de l'amino-9 phényl-10 anthracène. Les dérivés acétylé, IX (R = $CH_3$), $C_{28}H_{21}ON$, $F_{inst}$ 262-263°, et benzoylé, IX (R = $C_6H_5$), $C_{33}H_{23}ON$, $F_{inst}$ 256-257°, sont des produits incolores à fluorescence bleue.

*Nitro*-2 *et amino*-2 *diphényl*-9.10 *anthracène*. — L'allure caractéristique du spectre du produit orangé IV (*fig.* 2) le rapproche de celui du diméthylamino-2 diphényl-9.10 anthracène, X, ([2]). IV est effectivement nitré en β car sa réduction a donné une amine qu'on a identifiée à l'amino-2 diphé-

nyl-9.10 anthracène, XI, préparé par réaction de Schmidt ([3]), ([4]). L'acétyl-2 diphényl-9.10 anthracène, XII ([5]), conduit à l'acétylamine-2 diphényl-9.10 anthracène, XIII, $C_{28}H_{21}ON$, $F_{inst}$ 292-293°, produit incolore à fluorescence bleue; par hydrolyse ce dernier fournit l'amino-2 diphényl-9.10 anthracène, XI, identique au produit de réduction de IV. Le produit orangé est donc le nitro-2 diphényl-9.10 anthracène, IV, $C_{26}H_{17}O_2N$, $F_{inst}$ 176-177°.

L'amino-2 diphényl-9.10 anthracène, XI, $C_{26}H_{19}N$, $F_{inst}$ 275-276°, est, comme son isomère VIII, un produit jaune à fluorescence verte. Mais il diffère de celui-ci par son spectre (*fig.* 4) qui rappelle celui de l'amino-2 anthracène ([6]) : un système de bandes s'insère entre le pic à 270 mμ et la bande du visible. La même particularité s'observe dans le cas du dérivé N-diméthylé, X, et du produit nitré, IV (*fig.* 2); c'est un fait assez général puisqu'il avait été signalé déjà avec les β-substituants en séries anthracénique ([7]) et tétracénique ([7]), ([8]).

*Dinitrodiphényl-9.10 anthracène.* — Le produit orangé le plus retenu par l'alumine, VI, est un dinitrodiphényl-9.10 anthracène, $C_{26}H_{16}O_4N_2$, $F_{sub}$ 268-269°. Par suite des faibles rendements et des difficultés de purification, sa constitution exacte n'a pu être établie. Toutefois, comme le spectre d'absorption présente des analogies avec celui de IV (*fig.* 2), on peut penser qu'au moins une des fonctions nitrées se trouve en β.

Il faut souligner, en conclusion, que la transformation du diester II donne en prépondérance le dérivé nitré en α. Or, on aurait pu attendre le dérivé β car, d'une part, le groupe nitré, volumineux, voisine difficilement avec un phényle; d'autre part, on connaissait un exemple de migration à partir du dichloro-9.10 diphényl-9.10 dihydro-9.10 anthracène qui conduit au dérivé monochloré en β ([9]), ([10]). Les mécanismes de transposition diffèrent donc pour le chlore et le groupement oxyazoté. Dans cet ordre d'idées, il eût été désirable de savoir où se plaçait $NO_2$ par nitration directe du diphénylanthracène : malheureusement on n'a pu obtenir par l'acide nitrique autre chose qu'une oxydation en diquinols.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

([1]) CH. DUFRAISSE et J. PERRONNET, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2687.
([2]) A. ALLAIS, *Ann. Chim.*, (12), 2, 1947, p. 739.
([3]) L. VAN HOVE, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 66, 1957, p. 413.
([4]) R. T. CONLEY, *Chem. et Ind.*, 1958, p. 438.
([5]) P. DE BRUYN, *Ann. Chim.*, (11), 20, 1945, p. 551.
([6]) R. N. JONES, *Chem. Rev.*, 41, 1947, p. 353.
([7]) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. VALLS, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2097.
([8]) R. JAEGER, A. WILLEMART et P. CADIOT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1226.
([9]) E. BERGMANN et O. BLUM-BERGMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 1439.
([10]) CH. DUFRAISSE et J. SALMON, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 62, 1953, p. 21.

MINÉRALOGIE. — *Étude en microscopie et microdiffraction électroniques des épitaxies du fireclay sur la kaolinite.* Note (*) de Mme AGNÈS OBERLIN et M. CYRIL TCHOUBAR, présentée par M. Jean Wyart.

Au cours de la transformation de la kaolinite en fireclay, ce dernier s'oriente, en épitaxie, sur le minéral de départ. Les différentes épitaxies possibles sont mises en évidence par des phénomènes de moirés. Ces moirés sont étudiés en microscopie et en microdiffraction électroniques.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que la kaolinite, en milieu acide, s'altérait en fireclay. Ce dernier a été mis en évidence par microdiffraction électronique.

Outre l'existence de particules isolées de fireclay, nous avons constaté,



en microscopie électronique, l'apparition fréquente de deux systèmes de franges, l'un, de période 94 Å, perpendiculaire à la rangée [100] de la kaolinite (allongement des particules); l'autre, de période 34 Å, parallèle à l'allongement (*fig.*). Nous avons attribué ces phénomènes à la formation de moirés dus au recouvrement de deux particules (2), (3). La constance des périodes prouve qu'il ne peut s'agir ni d'un moiré angulaire fortuit, ni d'un moiré dû à une rotation suivant un angle quelconque. Les diagrammes de microdiffraction traduisent l'existence de ces moirés par l'apparition de taches irrationnelles.

Ces phénomènes sont dus à des épitaxies monopériodiques du fireclay sur la kaolinite. Si l'on considère les différentes possibilités de recouvrement de rangées pour les deux minéraux, il existe, théoriquement, un grand nombre de solutions, car les cristaux sont respectivement monocliniques et tricliniques. Cependant, les faisceaux intenses pouvant seuls conduire à des moirés observables, le nombre de ces solutions est considérablement réduit. Les différents cas sont rassemblés en un tableau.

On remarque dans ce dernier que les épitaxies observées correspondent toutes à une coïncidence rigoureuse, ou très approchée, de la rangée réciproque [200] du fireclay sur les rangées [130] et $[1\bar{3}0]$ de la kaolinite. Enfin, en partant des périodes des moirés, nous avons construit les diagrammes de microdiffraction théoriques correspondant aux épitaxies observées. Nous avons ainsi retrouvé toutes les taches obtenues expérimentalement.

| Rangées réciproques rigoureusement superposées | Indice des plans responsables des moirés | Position de $[200]_F$ par rapport à la kaolinite | Aspect théorique des moirés |
|---|---|---|---|
| [130] F sur [200] K | (130) F confondu avec (200) K → 94 Å<br>$(3\bar{3}0)$ F à 1°35' de (060) K → 34 Å | [200] F fait un angle de 12° avec $[1\bar{3}0]$ K | $y_K$ 34 Å 94 Å $x_K$ |
| [200] F sur $[1\bar{3}0]$ K | (130) F à 12° de (200) K → 94 Å<br>$(3\bar{3}0)$ F à 1°47' de (060) K → 34 Å | [200] F confondu avec $[1\bar{3}0]$ K | $y_K$ 34 Å 94 Å $x_K$ |
| [200] F sur [130] K | $(1\bar{3}0)$ F à 2° de (200) K → 94 Å<br>(330) F à 1°33' de (060) K → 34 Å | [200] F confondu avec [130] K | $y_K$ 34 Å 94 Å $x_K$ |
| [110] F sur [020] K | $(1\bar{3}0)$ F à 1°35' de (200) K → 67 Å<br>(330) F confondu avec (060) K → 58 Å | [200] F à 1°33' de [130] K | $y_K$ 58 Å 67 Å $x_K$ |
| [130] F sur $[1\bar{3}0]$ K | $(1\bar{3}0)$ F à 2°39' de (200) K → 47 Å<br>(330) F à 1°04' de (060) K → 37 Å | [200] F à 2°39' de [130] K | $y_K$ 37 Å 47 Å $x_K$ |
| $[1\bar{3}0]$ F sur [200] K | $(1\bar{3}0)$ F confondu avec (200) K → 94 Å<br>(330) F à 1°35' de (060) K → 34 Å | [200] F à 2° de [130] K | $y_K$ 34 Å 94 Å $x_K$ |

Les phénomènes observés correspondent donc à une épitaxie monopériodique avec la rangée [100] du réseau réel du fireclay superposée à la rangée [110] ou $[1\bar{1}0]$ de la kaolinite. En effet, les paramètres ne diffèrent que de 0,25 %. Une telle épitaxie est la plus probable pour trois raisons :

1° La structure du fireclay montre que, pour ce corps, une périodicité rigoureuse n'existe que dans la direction [100] (conséquence des glissements suivant *b*). Il est alors normal que cette direction régisse les épitaxies possibles de ce minéral.

2° Cette épitaxie correspond, seule, à la prolongation normale de la croissance de la kaolinite. En effet, en superposant la rangée [100] du fireclay à [110] ou $[1\bar{1}0]$ de la kaolinite, on amène les oxygènes, du premier feuillet de fireclay, à occuper la position qu'auraient eu les oxygènes dans un nouveau feuillet de kaolinite.

3° Enfin, une telle épitaxie permet le recouvrement d'une partie des liaisons O—OH de la kaolinite et du fireclay : ce sont celles qui se projettent sur les rangées [100] du fireclay et [110] ou $[1\bar{1}0]$ de la kaolinite.

Ces résultats montrent que le fireclay formé au cours de l'altération de la kaolinite en milieu acide, s'oriente fréquemment sur le minéral de départ. L'importance du recouvrement de liaisons O—OH, expliquant l'épitaxie, confirme également le mécanisme de formation du fireclay proposé dans le précédent travail.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) A. Oberlin et C. Tchoubar, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 728.

(2) W. C. T. Dowell, J. L. Farrant et A. L. G. Rees, *Proc. Reg. Conf. Electr. Microsc. Tokio*, 1956, p. 320.

(3) G. A. Bassett, J. W. Menter et D. W. Pashley, *Proc. Roy. Soc. London*, A 246, 1958, p. 345.

GÉOLOGIE. — *Les données actuelles sur la constitution géologique profonde du bassin de Paris.* Note (*) de M. **Pierre L. Maubeuge**, présentée par M. Paul Fallot.

La carte ci-jointe (hors texte) qui avait été déposée sous pli cacheté nº 13.920 le 22 décembre 1958 et en a été retirée à la demande de l'auteur le 21 décembre 1959, constitue en réalité un document géopétrolier, qui se propose d'illustrer la constitution géologique profonde de la moitié orientale du bassin de Paris. Elle repose sur les résultats de l'exploration de ses séries sédimentaires à la faveur des travaux pétroliers de ces dernières années. Ayant pu suivre constamment la presque totalité des forages en cause, et surtout ceux qui permettent de trancher les problèmes paléogéographiques de base, on trouve là la matérialisation de mes propres conceptions, à la fin de 1958. Il n'y a d'ailleurs actuellement aucun argument sérieux pour les modifier. Comme, entre temps, une série de publications ([1]), ([2]), ([6]) est venue traiter le même problème, avec d'ailleurs parfois des résultats bien différents quant à la paléogéographie triasique, il paraît opportun de confronter mes résultats. Des autres publications, plus orientées sur des points de géologie pétrolière, ont fourni aussi des précisions stratigraphiques fort importantes, pendant la même période. Toutes ces données, maintenant publiques, se trouvent synthétisées également sur le présent document que la Direction générale de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine et la Régie Autonome des Pétroles m'a autorisé à publier. Je laisse délibérément son interprétation géopétrolière, pour souligner les données paléogéographiques de base.

Jusqu'à ces dernières années, des complications dans l'allure de la transgression jurassique sur le socle primaire, nous étaient connues seulement dans la zone pré-ardennaise, entre Amiens et Mézières-Charleville. S'il reste des complications de détail, moins importantes, dans les aires d'extension des différents termes de la série jurassique (pour ne considérer que la zone à l'Est de Paris entre le Massif ardennais et le Morvan), c'est la série anté-jurassique qui y révèle une complexité vraiment remarquable; elle est susceptible de conclusions paléogéographiques nouvelles.

En quelques points le tréfonds du bassin de Paris a été touché : à Courgivaux, le granite est apparu à 3 179 m de profondeur, ce qui nous renseigne sur l'épaisseur de la série sédimentaire vers le centre géométrique du bassin. Mais, en d'autres points de la partie plus ou moins centrale, des terrains appartenant seulement à la zone épi-métamorphique peuvent être à mon avis attribués au Dévonien indifférencié. Ces regards sur le socle ancien sont trop peu nombreux pour nous donner une vue même approchée de la paléogéographie anté-triasique sous le bassin de Paris;

l'énigme du Silurien, avec des crêtes anticlinales, reste entière : c'est pourtant la seule explication des éléments fossilifères siluriens, remaniés, connus dans les grès triasiques (3).

Chose assez étonnante, les limites du bassin houiller limnique, à subsidence énorme, constituant l'Anticlinal carbonifère sarro-lorrain, nous restent inconnues même avec une précision approximative. Si, sur le rebord vosgien, la bordure est à peine moins incertaine qu'au Nord de la ligne Metz-Bar le Duc, pour la partie septentrionale de ce bassin houiller, sa terminaison Ouest est franchement hypothétique. Celle-ci, comme d'ailleurs les deux autres, a été esquissée avec l'aide de la géophysique, des considérations structurales synthétiques et des anomalies de surface (double faille de la Marne; faille de Metz-Gorze, etc.). Aucun sondage pétrolier n'est venu enrichir nos connaissances à ce propos, pas plus que la nature du tréfonds n'a été précisée; l'évolution des faciès vers l'Ouest, et à plus forte raison les complications structurales, restent une énigme pour ce bassin houiller qui a pourtant des problèmes pétroliers réels. Il y a dans tous les cas un relèvement énorme du socle anté-houiller, géométriquement certain, aux confins de la Lorraine et de la Champagne puisqu'à l'Ouest le Permien repose sur le Dévonien. Le Carbonifère, sauf érosion possible de certaines zones, est couvert par du Permien; en certains points j'ai pu dater nettement l'Autunien, dans des parties non marginales d'ailleurs hors du bassin houiller; ceci, avec une révision du problème du Trias conglomératique sur le rebord ardennais (4), (5), m'a permis d'étalonner les faciès et de réaliser certains chaînages stratigraphiques. J'ai ainsi acquis la certitude de l'existence d'un Permien continental, très développé en puissance, couvrant des surfaces énormes sous le bassin de Paris. Mais le fait le plus important (susceptible d'orienter des investigations pétrolières d'ailleurs), c'est que je pense avoir reconnu et délimité la superposition des différents termes du Trias sur le Permien. Il m'est impossible de détailler mes observations paléontologiques et stratigraphiques quant au Trias, lesquelles restent confidentielles. Mais, d'autre part, le contact du Trias sur le Permien met en jeu des termes différents de la série triasique. Si l'on sait depuis longtemps, pour le Permien, que le Zechstein marin a ses lignes de rivage un peu au Nord de la frontière lorraine, en Allemagne, les termes tout à fait inférieurs des grès triasiques sont encore connus seulement dans le Nord de la zone alsacienne et lorraine.

Sur le rebord ardennais, dans le Grand Duché de Luxembourg, on connaissait une disposition en biseaux, véritables lignes littorales des termes plus élevés du Trias; j'ai apporté un certain nombre de précisions nouvelles à ce propos, y compris une discrimination du Permien attribué généralement à des faciès spéciaux du Trias (5). Sur la base de mes études de détail dans les forages en cause, il devenait possible d'étendre au Sud-Ouest vers le centre du bassin de Paris, les lignes littorales triasiques;

s'il demeure des incertitudes de détail, fonction parfois aussi de l'espacement des forages, ces courbes ont pu être fermées.

Il ressort dès lors très nettement, en laissant à part les questions de puissances des couches dont un travail récent donne une bonne idée ([1]), que le « Calcaire coquillier » et les « Grès triasiques », fort approximativement, vers l'Ouest, ne vont pas au-delà de la ligne d'affleurements actuels du Crétacé inférieur. Ceci implique des biseaux stratigraphiques et des diminutions de puissance des séries, très sensibles. Par contre, fait inattendu, les « Marnes irisées » (= « Keuper ») débordent largement ces termes inférieurs du Trias, en allant jusqu'à une centaine de kilomètres de Paris. La superposition de ce Trias argilo-dolomitique à une série continentale permienne ne permettrait pas des démarcations aisées si l'on négligeait une vue synthétique de l'aire considérée. On conçoit que des interprétations nettement divergentes aient pu voir le jour; seule la publication de tous les éléments justifiant mes conceptions permettrait de juger du degré de certitude des faits considérés à la base. En gros, d'ailleurs, ces extensions des différents termes du Trias, sauf pour les « Marnes irisées », ne sont pas tellement différentes des hypothèses établies en l'absence de forages, sur les seuls éléments alors utilisables ([8]). Cette extension des « Marnes irisées » préfigure d'ailleurs l'envahissement du bassin de Paris par la mer rhétienne; il est vrai que celle-ci ne s'étendra pas, il s'en faut de beaucoup, jusqu'au parallèle d'Amiens : on voit sur le présent document que le Jurassique moyen repose directement sur le Primaire au Sud d'Amiens, la série du Lias n'étant complète qu'au Sud du parallèle de Ferrières-en-Bray.

Le Rhétien lui-même a posé de singuliers problèmes stratigraphiques et paléogéographiques, avec des changements de faciès évoqués sur cette carte; j'ai abordé ces questions dans un travail spécial, détaillé ([7]).

Il ressort donc que, au Trias, la Lorraine, sens large, comporte une expansion des mers et lagunes germaniques venant mourir contre le Continent français, ou encore la Terre gallique, des auteurs. C'est au Rhétien, fait jusqu'ici supposé, mais non prouvé faute de forages, que la Lorraine s'incorporera au bassin de Paris envahi par la mer, et où les phénomènes de subsidence et d'épirogénie, sans cesse actifs, apporteront le modelé de détail.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

([1]) J. Fourmentraux, Y. Pontalier, J. Lavigne et P. Poujol, *Revue Institut Français Pétrole*, 14, n° 9, 1959, p. 1063-1090.

([2]) J. Ricour, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, 1959, p. 3-12.

([3]) P. I. Maubeuge, *Bull. Soc. Sc. Nancy*, mars 1959, p. 70-122.

([4]) P. I. Maubeuge, *Inst. Grand Ducal Lux., Archives Sc.*, 22, 1955, p. 47-55.

([5]) P. I. Maubeuge, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3725.

([6]) P. I. Maubeuge, *Quelques remarques sur la constitution géologique profonde du bassin de Paris* (*Terrains triasiques*) (sous presse).

( ) P. I. Maubeuge, *Bull. Ac. Royale Belgique* (sous presse).

([8]) F. Kraus, *Centralblatt f. Min.*, 1921; A. Strigel, G. Wagner, P. Vollrath et M. Frank, *in* Frank, *Mitt. Geol. Abt. Württ. Stat. Land.*, n° 17 1937.

Document retiré du pli cacheté n° 13920 déposé le 22 décembre 1958 ouvert à la demande de l'auteur le ... décembre 1959.



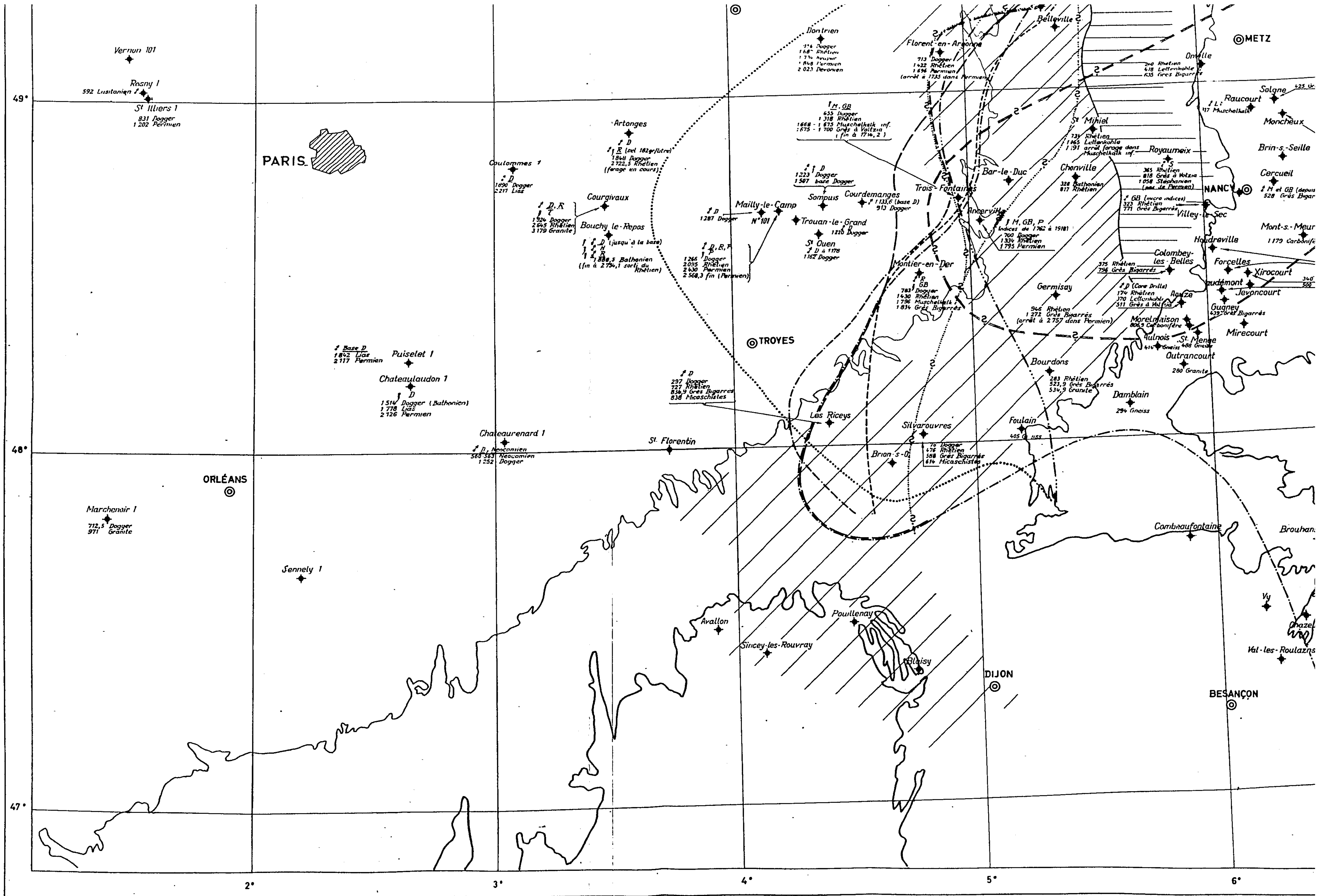

/ Indices d' Huile
ʃ Indices de Gaz

Dans :

- *D* Dogger sup.
- *T* Toarcien
- *H* Hettangien
- *R* Rhétien
- *L* Lettenkohle
- *M* Muschelkalk
- *GB* Buntsandstein
- *P* Permien
- *S* Stéphanien
- *W* Westphalien

(Les lettres soulignées signalent de gros indices)

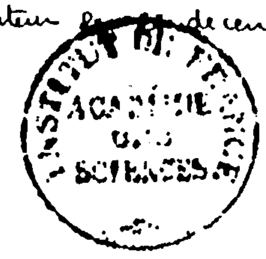
51°
50°
49°
LA MANCHE
CALAIS
LILLE
BELGIQUE
LUXEMBOURG
AMIENS
ROUEN
PARIS
REIMS
METZ
NANCY
Peronne
Pontruet
Guise
Etréaupont
Ferrières-en-Bray
St Maur
Vernon 101
Rosny 1
St Illiers 1
Artonges
Coulommes 1
Courgivaux
Bouchy le Repos
Mailly-le-Camp N° 101
Trouan-le-Grand
Sompuis
Courdemanges
Dontrien
Florent-en-Argonne
Vacherauville
Belleville
Trois-Fontaines
Ancerville
Bar-le-Duc
St Mihiel
Chonville
Royaumeix
Villey-le-Sec
Audun-le-Roman
Bois Châté
Onville
Raucourt



49°
48°
47°
2°
3°
4°
5°
6°
PARIS
ORLÉANS
TROYES
DIJON
BESANÇON
NANCY
METZ
Vernon 101
Rosny 1
St Illiers 1
831 Dogger
1 282 Permien
Marchenoir 1
712,5 Dogger
971 Granite
Sennely 1
Puiselet 1
Chateaulaudon 1
Chateaurenard 1
Coulommes 1
Courgivaux
Bouchy le Repos
Artonges
St Florentin
Mailly-le-Camp
Trouan-le-Grand
St Ouen
Sompuis
Courdemanges
Trois-Fontaines
Bar-le-Duc
Ancerville
Montier-en-Der
Les Riceys
Brion-s-O.
Silvarouvres
Avallon
Sincey-les-Rouvray
Pouillenay
Blaisy
Foulain
Bourdons
Germisay
Damblain
Outrancourt
St Menge
Aulnois
Morelmaison
Gugney
Mirecourt
Colombey-les-Belles
Forcelles
Xirocourt
Jevoncourt
Houdreville
Villey-le-Sec
Chenville
St Mihiel
Royaumeix
Florent-en-Argonne
Belleville
Dontrien
Onville
Raucourt
Solgne
Moncheux
Brin-s.-Seille
Cercueil
Mont-s.-Meur
Combeaufontaine
Vy
Val-les-Roulazns

**P.L. Maubeuge 1958**

"Document relevé du pli cacheté n° 13 920 déposé le 22 décembre 1958 ouvert à la demande de l'auteur le .. décembre 1959."




✓ Indices d'Huile
ƒ Indices de Gaz

Dans :

- D Dogger sup.
- T Toarcien
- H Hettangien
- R Rhétien
- L Lettenkohle
- M Muschelkalk
- GB Buntsandstein
- P Permien
- S Stéphanien
- W Westphalien

(Les lettres soulignées signalent de gros indices)

Contours limites du contact: Crétacé – Jurassique; Dogger – Lias; Muschelkalk – Buntsandstein

( Pour les differentes limites d'extensions pendant le Trias le Continent = Festland est à l'ouest vers Paris )

Limites hypothetiques d'extension occidentale:
- des Argiles levallois (ou changement de faciès)
- du Keuper
- de la Lettenkohle
- du Muschelkalk supérieur
- des Calcaires à entroques
- des Grès à Voltzia
- Trias inférieur (Grès Bigarrés sans Grès à Voltzia)

Limites hypothetiques d'extension septentrionale:
- de l'Hettangien
- du Lias
- du Bathonien

Bathonien supérieur et moyen calcaire (Callovien inférieur compris au centre du Bassin et au Sud, soit „Dogger" sens pétrolier)

Faciès marneux du Bathonien

Extension du bassin carbonifère sarro – lorrain

BELGIQUE

LUXEMBOURG

ALLEMAGNE

LILLE

REIMS

METZ

NANCY

STRASBOURG

Pontruet — 270 Dogger calcaire (fin à 275,50)

Guise — 174 Dogger, 280 Gedinnien

Etréaupont — 113 Dogger (fin à 162)

Dontrien — 956 Dogger, 1687 Rhétien, 1734 Keuper, 1848 Permien, 2023 Devonien

Florent-en-Argonne — 713 Dogger, 1422 Rhétien, 1696 Permien (arrêté à 1735 dans Permien)

Vacherauville

Belleville

Audun-le-Roman — 693 Rhétien, 996 Grès à Voltzia, 1021 Permien, 1125 Devonien

Bois Châtel

Onville — 240 Rhétien, 438 Lettenkohle, 635 Grès Bigarrés

Tenteling — 1725 à 1280, 806 Stéphanien

Raucourt — 117 Muschelkalk

Solgne — 425 Grès Bigarrés

Morhange — 371 Grès Bigarrés, 751 Permien, 1054 Stéphanien, 2268 Westphalien

Moncheux

Brin-s-Seille — 510 Grès Bigarrés

Carcueil — 528 Grès Bigarrés

Adamswiller — 1600 Permien

St Mihiel — 735 Rhétien, 1065 Lettenkohle, 1191 arrêt forage dans Muschelkalk inf.

Royaumeix — 365 Rhétien, 818 Grès à Voltzia, 1054 Stéphanien

Chonville — 336 Bathonien, 817 Rhétien

Bar-le-Duc

Trois-Fontaines

Ancerville

Villey-le-Sec — 323 Rhétien, 771 Grès Bigarrés

Mont-s-Meurthe

Artonges — 1846 Dogger, 2722,5 Rhétien (forage en cours)

Coulommes — 1890 Dogger, 2217 Lias

Courgivaux

Bouchy le Repos — 1524 Dogger, 2645 Rhétien, 3179 Granite

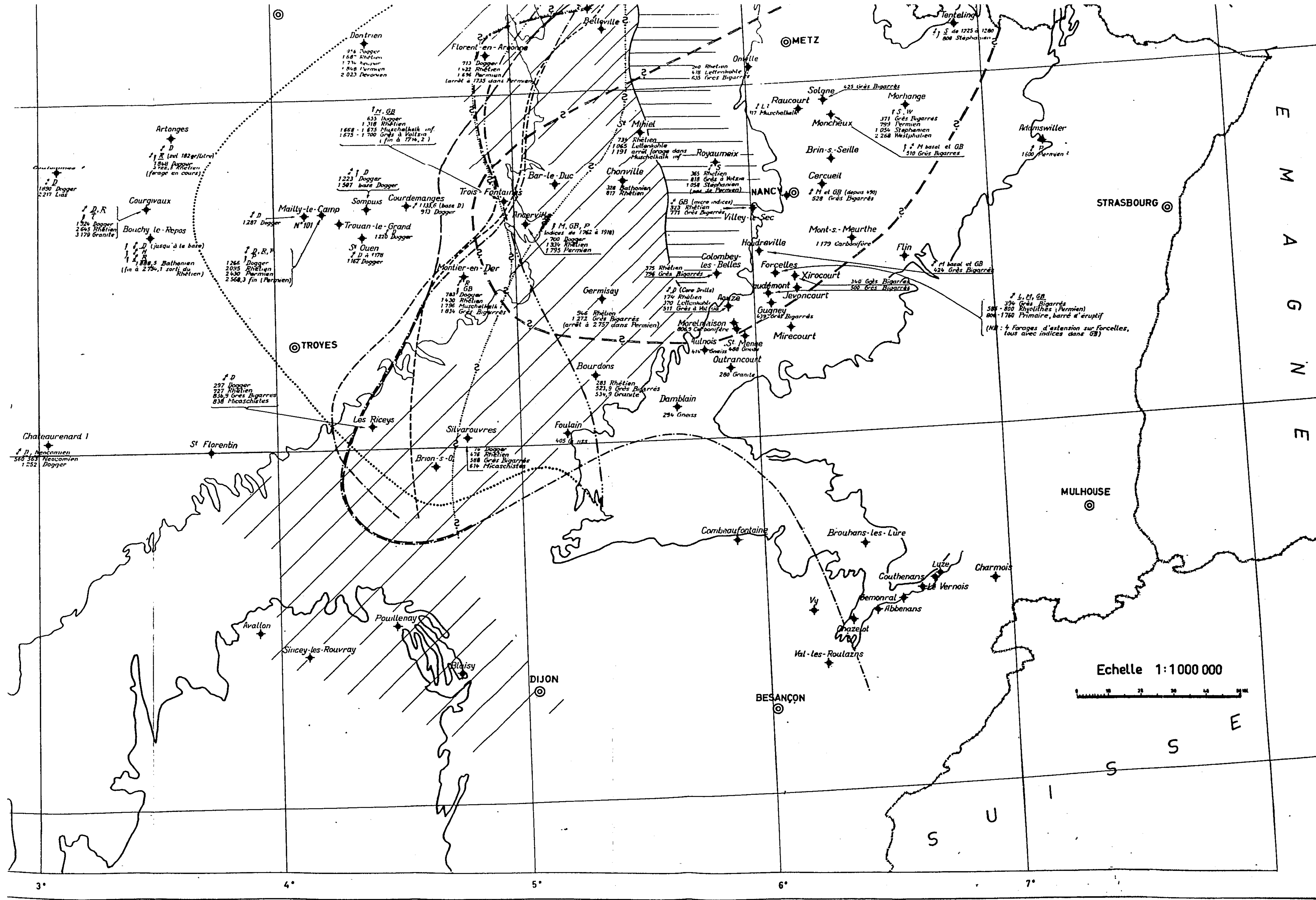
Mailly le Camp — 1287 Dogger, N° 101

Sompuis — 1223 Dogger, 1507 base Dogger

Courdemanges — 1135,6 (base D), 913 Dogger

Trouan-le-Grand — 1226 Dogger

655 Dogger, 1318 Rhétien, 1668 – 1675 Muschelkalk inf., 1675 – 1700 Grès à Voltzia (fin à 1714,2)


TROYES
METZ
NANCY
STRASBOURG
MULHOUSE
DIJON
BESANÇON
Dontrien
Florent-en-Argonne
Belleville
Artonges
Courgivaux
Bouchy-le-Repos
Mailly-le-Camp
N° 101
Trouan-le-Grand
St Ouen
Sompuis
Courdemanges
Trois-Fontaines
Ancerville
Bar-le-Duc
St Mihiel
Chonville
Royaumeix
Villey-le-Sec
Montier-en-Der
Germisay
Colombey-les-Belles
Houdreville
Forcelles
Xirocourt
Jevoncourt
Gugney
Mirecourt
Morelmaison
St Menge
Outrancourt
Bourdons
Damblain
Foulain
Les Riceys
Silvarouvres
Brion-s-O.
Chateaurenard I
St Florentin
Avallon
Sincey-les-Rouvray
Pouillenay
Blaisy
Onville
Raucourt
Solgne
Morhange
Moncheux
Brin-s.-Seille
Cercueil
Mont-s.-Meurthe
Flin
Tenteling
Adamswiller
Combeaufontaine
Brouhans-les-Lure
Couthenans
Luze
Le Vernois
Charmois
Bemonral
Abbenans
Vy
Chazelot
Val-les-Roulazns
Echelle 1:1 000 000
3°
4°
5°
6°
7°
E M A G N E
S U I S S E

GÉOLOGIE. — *Sur le Quaternaire marin de Pulsano* (*Tarente, Italie*). Note (*) de M. **Marcel Gigout**, présentée par M. Paul Fallot.

Sur un secteur du littoral long de 5 km, on reconnaît cinq épisodes distincts dans le Quaternaire marin; les deux derniers rivages, respectivement aux altitudes actuelles de 2 à 3 et 1 à 2 m, sont à rattacher à l'Ouljien et au Flandrien = Versilien.

On sait l'intérêt que présente le Quaternaire marin du golfe de Tarente. J'ai fait sur ce sujet quelques observations, qui s'ajoutent à celles de M. Gignoux dans sa thèse, et aux travaux plus récents des Géologues italiens (A. C. Blanc, G. Mirigliano). Voyons d'abord celles qui concernent le littoral de Pulsano, localité située à 14 km au Sud-Est de Tarente.

Pulsano est sur un plateau bas, de quelques dizaines de mètres d'altitude. Au Sud de Pulsano, de part et d'autre de Torre Castellucia, le littoral est rocheux, découpé, mais partiellement ensablé de dunes modernes; les falaises n'ont que quelques mètres de hauteur, sauf à Torre Castellucia où elles atteignent 20 m. Le plateau de Pulsano a un entablement de calcaires zoogènes jaunâtres, très encroûtés, comprenant des récifs d'algues calcaires et de *Cladocora*, des dépôts périrécifaux et néritiques. Ces calcaires ne forment d'ailleurs qu'une carapace cachant des argiles; on voit ces dernières notamment à Torre Castellucia. A San Giorgio Ionico les formations du plateau de Pulsano, constituant la « panchina », s'appuient contre le Pliocène de faciès matérin; nous les désignerons par *Quaternaire* 1. On peut encore noter qu'à Pulsano par exemple, une butte de dune consolidée termine la sédimentation du plateau.

En examinant attentivement la corniche calcaire, épaisse de 2 à 3 m, qui repose sur les argiles à Torre Castellucia, on s'aperçoit d'une complication. Sous la tour, elle est faite du Quaternaire 1, jaunâtre, concordant aux argiles. A 100 m Sud-Ouest, le Quaternaire 1 est fragmenté en blocs et galets, cimentés par une lumachelle blanchâtre. A la pointe sud-ouest, le calcaire du Quaternaire 1 est remplacé par un calcaire zoogène de même faciès, mais qui ravine les argiles. De cette disposition on déduit qu'une pulsation transgressive du *Quaternaire* 2 a rongé le Quaternaire 1, puis déposé de nouveaux calcaires zoogènes; son rivage est ici à + 20 m.

Les calcaires du Quaternaire 2 descendent, au moins, jusqu'au niveau actuel de la mer, où ils sont rongés en falaises; mais ils portent, en outre, les traces de plusieurs littoraux fossiles, dont voici le détail. A 500 m Ouest-Nord-Ouest de Torre Castellucia, la disposition décrite dans la corniche de la tour se répète dans une petite falaise, à l'altitude 6 m : la dalle de calcaire récifal du Quaternaire 2, posée sur des argiles, est fissurée en blocs; les fissures sont colmatées par une lumachelle et des galets; un fragment de plage fossile, collé contre la dalle calcaire, est conservé. Ce sera le *Quaternaire* 3.

Il y a d'autres témoins de ce rivage du Quaternaire 3 dans le secteur de 5 km de côté que j'ai fouillé. Dans la crique située à 800 m Nord-Ouest de Torre Castellucia, le calcaire périrécifal du Quaternaire 2 est disjoint en gros blocs, cimentés par une plage consolidée riche en coquilles, qui dessine une crique suspendue au-dessus de l'actuelle; on trouve les restes de cette ancienne plage entre les altitudes + 3 et + 5 m; elle est peu encroûtée. Autre témoin : dans le petit promontoire d'Il Posto, à 2,4 km au Nord-Ouest de Torre Castellucia, on remarque des blocs de calcaire périrécifal, de plusieurs tonnes, basculés en tous sens; certains sont perforés de trous de pholades; il y a aussi une accumulation de galets calcaires, et un remplissage de fissures par une lumachelle; tout ceci se place entre les altitudes 5 et 8 m.

Un autre rivage, que nous désignons par *Quaternaire* 4, a des traces plus nombreuses et plus fraîches; il correspond à un niveau d'eau plus haut de 2 à 3 m que l'actuel. Beaucoup de petites criques du secteur étudié comportent une plage consolidée, riche en coquilles, appartenant à cet épisode. Les mieux conservées sont, par rapport à Torre Castellucia : à 1700 m Nord-Ouest, à 300 m Sud, à 600 et à 900 m Sud-Est. En plusieurs endroits, par exemple à 1000 m Nord-Ouest et à 1100 m Sud-Est du même repère, on a des sables coquilliers consolidés, en remplissage de petites mares d'altitude 2-3 m, dans des dépressions des calcaires récifaux. Signalons encore le profil transversal au rivage, à Torre Zozzoli et surtout au Sud-Ouest de Torre Sasso; il montre trois surfaces d'abrasion : l'actuelle, légèrement submergée ou affleurant; une marche de + 2 à 3 m, large d'une vingtaine de mètres, due au Quaternaire 4 dont elle comporte par endroits des placages; une marche atteignant 5 à 6 m de hauteur au bord intérieur, et sur laquelle nous reviendrons.

Les fossiles ramassés dans ces plages du Quaternaire 4 sont, en première analyse, les mêmes que ceux des Quaternaires 2 et 3, appartenant à des espèces qui accompagnent les récifs d'algues. Je n'ai trouvé de Strombes dans aucun de ces niveaux.

Les sédiments du Quaternaire 4 portent toujours une ou deux fines pellicules de croûte calcaire, dépassant rarement 1 mm d'épaisseur; ils se terminent souvent par des sables éoliens consolidés, roses, qui supportent à leur tour des terres grises à kjoekenmoeding. Les sables éoliens, de quelques décimètres d'épaisseur seulement, se voient jusqu'au niveau actuel de la mer, ce qui prouve une régression après le Quaternaire 4. Si j'insiste sur ces caractères de détail de la formation, c'est qu'ils l'apparentent étroitement à l'Ouljien que j'ai décelé dans le Quaternaire marin de Sicile ([1]).

Enfin un rivage du *Quaternaire* 5 est surtout représenté ici par une plage consolidée dans une crique située à 1400 m Ouest-Nord-Ouest de Torre Castellucia; elle diffère des plages de l'épisode précédent par les principaux caractères suivants : les coquilles marines y cessent à + 2 m,

ce qui indique un niveau d'eau de + 1 à 2 m; ces coquilles sont des mêmes espèces, mais de tailles plus petites; le placage de dune légèrement consolidée, rose, n'est pas encroûté. Dans la crique située à 100 m Nord-Est de la précédente, on voit des débris de cette plage ravinant le Quaternaire 4.

Il convient également d'attribuer au Quaternaire 5 un cordon littoral abandonné sur le bord inférieur de la troisième marche de Torre Zozzoli et au Sud-Ouest de Torre Sasso; il est placé en lisière de la plate-forme d'abrasion du Quaternaire 4; cette plate-forme a donc été réoccupée au Quaternaire 5; le cordon littoral est une accumulation de blocs, galets et fragments de poteries; non consolidé mais couvert de terre. Il est tout à fait semblable à celui d'Isola delle Femmine, en Sicile (1); je pense qu'il s'agit de Flandrien = Versilien.

(*) Séance du 25 janvier 1960.
(1) *C. R. Soc. géol. Fr.*, 2, 1959, p. 46.

*(Faculté des Sciences, Lyon.)*

GÉOLOGIE. — *Tectonique et tremblements de terre en Algérie du Nord.* Note (*) de M. **Georges Dubourdieu**, présentée par M. Paul Fallot.

Le dernier grand séisme algérien, celui d'Orléansville en 1954, a été l'objet de diverses études et certains auteurs se sont demandé quelles pouvaient être ses causes géologiques. L. Glangeaud et J.-P. Rothé [1] ont vu une relation entre le cataclysme et la « transversale » de Ténès, zone de déformations oblique sur la direction générale des structures de la côte africaine. Dans un autre ordre d'idées, j'ai envisagé la tectonique récente du Maghreb [2] et suggéré la confrontation des vues proposées avec les données de la séismologie. L'Afrique du Nord aurait subi une déformation globale depuis le Miocène, déformation due aux déplacements cumulatifs des nombreux panneaux de son socle morcelé. Et les limites de ces panneaux, déplacés de quantités différentes, se traduiraient précisément en surface par les « transversales » de L. Glangeaud, séries d'accidents orientées très généralement du Nord-Est au Sud-Ouest. Or, autant qu'on en puisse juger d'après l'information disponible, le nombre des concordances entre les zones de séismicité maximale et les transversales tectoniques dépasse, en Algérie du Nord, la valeur fournie par un calcul de probabilités.

Pour voir s'il existait une relation de cause à effet entre les tremblements de terre et les dislocations nord-est-sud-ouest, j'ai d'abord divisé le territoire algérien en bandes de 10 km de large, bandes parallèles aux dislocations considérées. J'ai ensuite repéré les nombreux sites où des secousses ont été signalées et recherché, pour finir, l'intensité sismique caractérisant chacune des bandes préalablement définies. Voici les documents utilisés : comme carte, les trois coupures nord du 500 000$^{e}$ géologique de l'Algérie; comme source d'information, le catalogue dressé par J.-P. Rothé [3] et, à propos d'Orléansville, un article substantiel du même auteur [4]; en ce qui concerne enfin les transversales géologiques, elles ont été placées conformément aux indications de mon précédent travail [2]. La méthode employée est évidente, il me suffit d'apporter quelques précisions sur l'évaluation des intensités sismiques. Toutes les secousses ont été prises en considération et, pour chacune d'entre elles, tous les lieux connus où elle fut signalée. Soit, au total, une centaine de tremblements de terre de 1716 à 1954, et près de 400 sites géographiques. J'ai noté plus ou moins fort — et pour chaque endroit — chacune des secousses selon son importance; les notes les plus élevées ont été attribuées dans les cas de destructions ou de pertes humaines. J'ai enfin additionné, dans chaque bande de territoire, toutes les notes obtenues par les séismes successifs. Mais il y a lieu encore de faire une remarque. On dispose, pour les villes, de renseignements plus nombreux et précis que pour les zones peu habitées. Afin

d'obtenir des résultats aussi homogènes que possible, j'ai donc calculé l'intensité moyenne des secousses ressenties — valeur trop élevée au contraire dans les régions déshéritées — et choisi en définitive, comme caractéristique de chaque bande de 10 km, une note intermédiaire entre cette note moyenne et la note globale définie précédemment.

Le graphique terminal a été établi pour 62 bandes nord-est-sud-ouest, bandes réparties depuis Aïn Témouchent à l'Ouest jusqu'à Ghardimaou à l'Est. Régularisé pour éliminer les indentations de détail non significatives, il fait apparaître dix sommets de séismicité dont cinq correspondent exactement à des axes de dislocations transversales, à savoir : environs de Tlemcen-Berguent, Ténès-Colomb Béchar, Collo-Colbert-djebel Bou Kahil, environs de Philippeville-Constantine-Barika, plaine de Bône-Guelma-Batna. Comme il n'y a que dix transversales sur les 62 bandes étudiées, on parvient à la conclusion suivante. Les endroits situés sur les transversales ont trois fois plus de chances d'appartenir à des zones de séismicité maximale que les autres points du territoire algérien. Une réserve s'impose toutefois, elle est due à deux faits : l'inégalité, dans le temps et l'espace, de la documentation sur les tremblements de terre algériens; le caractère trop récent de cette documentation en regard de la durée géologique. Mais la conclusion à laquelle je suis parvenu constitue une présomption assez forte pour mériter toute l'attention des séismologues.

Et de ce point de vue pratique, je crois devoir mettre l'accent sur l'intérêt de certaines mesures pour la géologie certes, mais aussi pour la connaissance de phénomènes dangereux. Si mes observations sur les décrochements cumulatifs de l'Afrique du Nord (2) correspondent bien à la réalité, les mouvements actuels du sol pourraient être souvent une répercussion de l'entraînement horizontal de compartiments plus ou moins vastes du socle profond. Ces déplacements géologiques — dont je ne précise pas le sens — s'effectueraient, d'autre part, selon une direction générale nord-est-sud-ouest. Il y aurait lieu ainsi d'examiner les composantes horizontales des séismes algériens sur toute l'étendue du pays et donc d'étudier un appareillage robuste mais peu onéreux pouvant être réparti en de très nombreuses stations. J'insiste à ce propos sur le fait que les ébranlements de surface ne seraient pas nécessairement liés à des mouvements très localisés en profondeur, mais plutôt peut-être aux brusques déplacements d'éléments énormes du tréfonds géologique. En ce qui concerne encore l'opportunité de mesures simples mais généralisées, une dernière remarque sur les effets au sol des tremblements de terre. Si l'on imagine qu'un séisme résulte de la progression brutale d'un seul compartiment profond (ou bien des progressions différentes de compartiments contigus), il faut prévoir des effets de cisaillement intenses dans les zones de jonction des éléments du socle, c'est-à-dire, au premier chef, sur le tracé des dislocations transversales. Et c'est ceci, en définitive, qui rendrait compte des concordances entre la tectonique et les endroits les plus sujets à de graves destructions.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) L. GLANGEAUD et J.-P. ROTHÉ, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1829.

(2) G. DUBOURDIEU, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2799.

(3) J.-P. ROTHÉ, *Bull. Serv. carte géol. Algérie*, 4e série, no 3, 1950.

(4) J.-P. ROTHÉ, *La Nature*, no 3 237, 1955, p. 1.

SÉISMOLOGIE. — *Réalisation de sismogrammes synthétiques comprenant toutes les réflexions multiples au moyen d'un système analogique électro-acoustique.* Note (*) de MM. **Jean Chauveau**, **Gérard Grau** et **Michel Lavergne**, présentée par M. Charles Maurain.

Des sismogrammes synthétiques sont obtenus en incidence normale, avec toutes les réflexions multiples, au moyen d'une barre dont la section varie comme l'impédance acoustique du sous-sol, le diamètre restant faible devant la longueur d'onde moyenne de l'impulsion qui s'y propage.

L'intérêt des sismogrammes synthétiques a été souligné dans une précédente Communication de V. Baranov et G. Kunetz intitulée *Calcul de séismogrammes synthétiques avec des réflexions multiples* ([1]).

Rappelons que le problème consiste à rechercher la solution U (o, $t$) de l'équation

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\rho V^2 \frac{\partial U}{\partial z}\right) = \rho \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} \qquad (1)$$

qui représente la propagation, suivant O$z$, d'ondes planes dans un milieu isotrope et continuement variable, dont les propriétés ne dépendent que de $z$.

U ($z$, $t$) est le déplacement des particules matérielles à la profondeur $z$ et au temps $t$;

V ($z$) est la vitesse de propagation de l'énergie à la profondeur $z$;

$\rho$ ($z$) est la densité du milieu à la profondeur $z$.

Comme dans la méthode de calcul des auteurs précités, on représentera, dans la méthode décrite ci-dessous, le milieu continuement variable par une superposition de couches minces à faces planes et parallèles, dans chacune desquelles on supposera que la vitesse et la densité sont constantes.

Chacune de ces couches fictives est caractérisée par l'impédance acoustique $\rho$V, qu'elle oppose au passage des ondes en incidence normale, et par le temps $\tau$ que met une onde à la traverser. Lorsqu'une onde parvient à l'interface qui sépare deux couches d'impédances différentes, par exemple $(\rho V)_j$ et $(\rho V)_{j+1}$, il y a réflexion avec un coefficient égal à

$$\frac{(\rho V)_{j+1} - (\rho V)_j}{(\rho V)_{j+1} + (\rho V)_j}.$$

Le coefficient de transmission aller-retour correspondant à un passage dans chaque sens à travers l'interface est égal à

$$\frac{2\rho_j V_{j+1}}{(\rho V)_{j+1} + (\rho V)_j}\,\frac{2\rho_{j+1} V_j}{(\rho V)_{j+1} + (\rho V)_j} = \frac{4(\rho V)_j(\rho V)_{j+1}}{[(\rho V)_{j+1} + (\rho V)_j]^2}.$$

La représentation discontinue du milieu continuement variable revient à remplacer l'équation différentielle (1) par un système d'équations diffé-

rentielles à coefficients constants, assorti des conditions aux limites convenables. La résolution de ce système donne une approximation suffisante du sismogramme synthétique lorsque les couches fictives élémentaires sont suffisamment minces.

Cette résolution a été faite à l'aide d'un système analogique utilisant les propriétés de la propagation d'impulsions élastiques par ondes planes dans une barre métallique, dont la section circulaire varie par des sauts brusques de son diamètre (²).

On peut montrer que, dans une telle barre, les impulsions sont réfléchies au passage d'un tronçon de diamètre $\Phi_j$ à un tronçon de diamètre $\Phi_{j+1}$ avec un coefficient de réflexion

$$\frac{\Phi_{j+1}^2 - \Phi_j^2}{\Phi_{j+1}^2 + \Phi_j^2}$$

et que le coefficient de transmission aller-retour à travers ce saut de diamètre est égal à

$$\frac{4\Phi_j^2\Phi_{j+1}^2}{(\Phi_{j+1}^2 + \Phi_j^2)^2}.$$

Les coefficients de réflexion et les coefficients de transmission aller-retour à chaque interface de la barre sont identiques à ceux du sous-sol si l'on fait correspondre, premièrement, au produit $\rho V$ d'une couche fictive du sous-sol, le carré du diamètre $\Phi$ du tronçon de barre qui la représente, et deuxièmement, au temps $\tau$ de traversée d'une couche, celui du tronçon.

On a donné à la barre analogique un diamètre maximal assez petit par rapport aux longueurs d'onde, pour que les impulsions se propagent par ondes planes et sans dispersion à la vitesse limite $V_0 = (Y_0/\rho_0)^{1/2}$, $Y_0$ et $\rho_0$ étant le module d'Young et la densité du matériau dans lequel la barre est taillée. Si l'on choisit de découper les courbes $V(z)$ et $\rho(z)$ en paliers d'égal temps de parcours, les tronçons de la barre analogique auront une longueur constante.

Il est inutile que le temps élémentaire $\tau$ de traversée d'un tronçon soit trop petit, car les impulsions dont on dispose, qui ont des fréquences comparables à celles des impulsions sismiques réelles, compte tenu du rapport de similitude, ne permettent pas de résoudre des paliers trop étroits de la courbe d'impédance acoustique. Il faut cependant que ce temps élémentaire soit assez faible pour qu'on puisse représenter convenablement les variations de cette impédance. Un compromis est nécessaire.

Les impulsions sont engendrées par la partie émettrice d'un dispositif émetteur-récepteur (³) qui est appliqué au bout de la barre. La partie réceptrice est placée tout contre l'émetteur. L'une et l'autre partie sont constituées par des pastilles piézo électriques dont les dimensions et l'amortissement ont été étudiés de façon à obtenir des réponses simples.

La durée des impulsions peut varier de 10 à 40 μs et l'on choisit un rapport de similitude sur les temps qui peut varier entre 1/500e et 1/2 000e.

Du fait de la forme de la fonction de transfert de l'émetteur piézoélectrique dans le domaine de fréquences utilisé, l'impulsion mécanique envoyée dans la barre aura sensiblement la forme d'une période de sinusoïde lorsqu'on attaque l'émetteur avec une impulsion électrique ayant sensiblement la forme d'une demi-période de sinusoïde. Le récepteur traduisant dans le domaine de fréquences utilisé, les pressions mécaniques en tensions électriques de même forme et de même durée, le sismogramme synthétique obtenu par la méthode analogique est celui qui correspond à une impulsion en forme d'une période de sinusoïde. Pour réaliser des sismogrammes synthétiques correspondant à d'autres impulsions, il faut filtrer le résultat du calcul analogique, de façon à assurer la conversion nécessaire.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) V. Baranov et G. Kunetz, *Comptes rendus*, 248, 1958, p. 1887.

(2) *Cf.* brevet américain n° 2.834.422 de Socony Mobil Oil C°.

(3) *Cf.* demande de brevet français n° 812.599.

(*Département Géophysique, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

SÉISMOLOGIE. — *Calcul de la dispersion des ondes de Love de grande période à la surface de la Terre.* Note de M^me **Nelly Jobert**, présentée par M. Charles Maurain.

On obtient, par intégration numérique de l'équation différentielle du mouvement, la vitesse de phase des ondes de Love pour le modèle de B. Gutenberg, avec une croûte continentale. Un maximum et un minimum de vitesse de groupe apparaissent pour le premier harmonique, mais non pour le mode fondamental.

Le calcul a été effectué suivant une méthode déjà décrite [1].

1. *Modèles où la vitesse des ondes* S *varie d'une manière continue avec la profondeur.* — Il n'a pas été tenu compte de la croûte terrestre.

*Modèle (A) de K. Bullen* [2]. — En complément à un calcul déjà fait pour ce modèle [1], on a calculé la plus grande période propre d'oscillation de torsion pour le mode $n = 1$ (premier harmonique) : $T = 13{,}44$ mn. Le nœud de déplacement se trouve à 1100 km de profondeur.

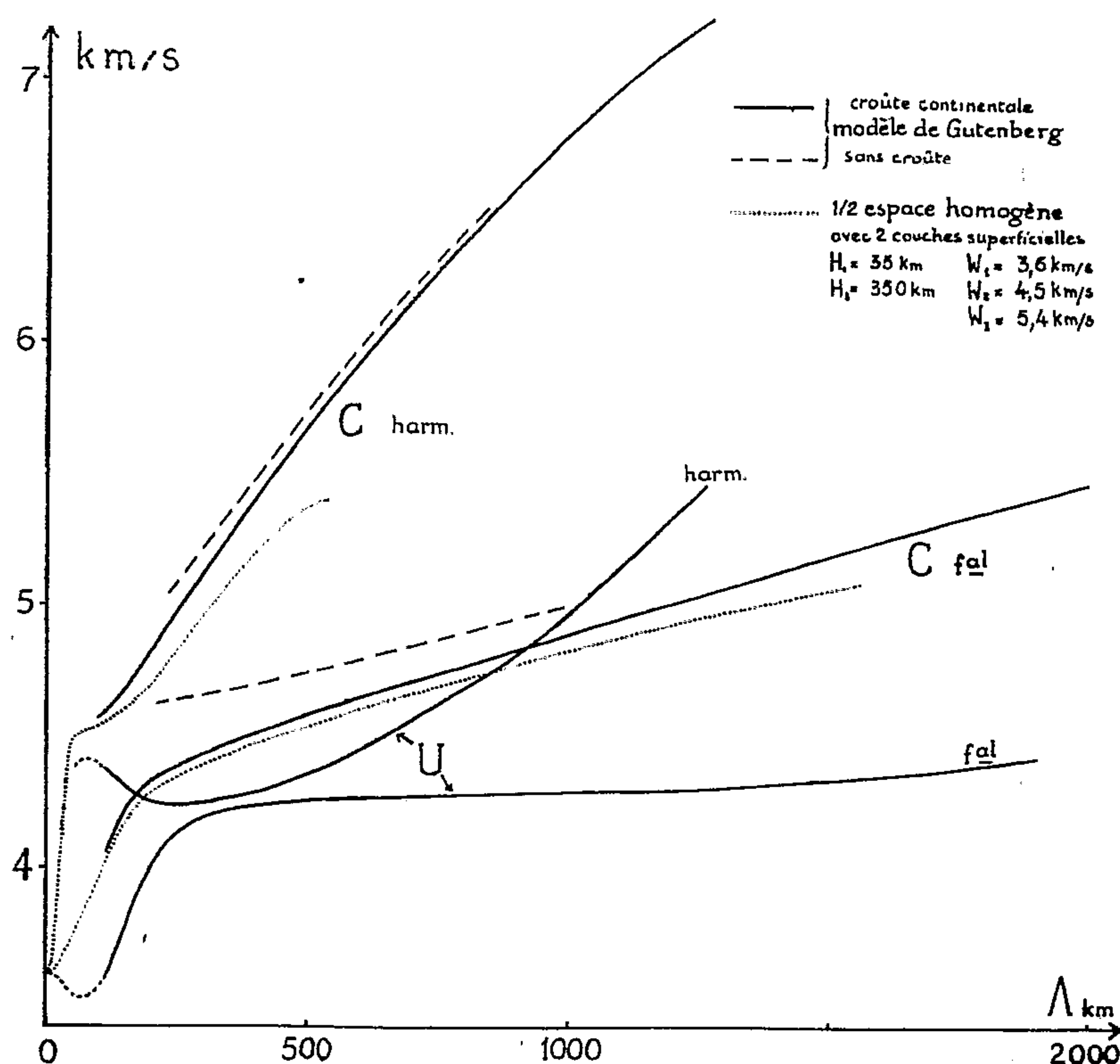
*Modèle de B. Gutenberg* [3]. — Dans ce modèle le gradient de vitesse est tout d'abord négatif, jusqu'à 150 km de profondeur où la vitesse des ondes S passe par une valeur minimale : 4,35 km/s; la vitesse augmente ensuite, et la loi de vitesse a été prise identique à celle du modèle de K. Bullen pour des profondeurs supérieures à 500 km. La loi de densité est celle de K. Bullen, adoucie aux profondeurs voisines de 413 km. La figure donne la vitesse de phase C en fonction de la longueur d'onde $\Lambda = 4\pi a(2n+1)^{-1}$, $a$ étant le rayon de la surface terrestre, $n$ l'indice de la fonction sphérique.

La vitesse des ondes S a été prise égale à 4,7 km/s à 35 km de profondeur, et sa valeur à la surface ($W_0 = 4{,}896$ km/s) est trop grande; ces résultats ne peuvent avoir de signification que pour de grandes longueurs d'onde. On trouve, comme pour le modèle de K. Bullen, une vitesse de groupe voisine de 4,5 km/s pour les longueurs d'onde supérieures à 500 km.

2. *Modèle de Gutenberg avec une croûte continentale.* — La croûte continentale a été représentée par une couche superficielle homogène, d'épaisseur $H = 35$ km, où la vitesse des ondes S est $W = 3{,}6$ km/s (coefficient de rigidité, $\mu = 0{,}368 \cdot 10^{12}$; densité, $\rho = 2{,}84$). Le programme, prévu initialement pour de grandes longueurs d'onde, a pu être utilisé pour de grandes valeurs de $n$, et la précision semble être encore bonne, comme l'a montré un essai sur une sphère homogène, pour $n = 350$.

Sur la figure ci-jointe on a ajouté, à titre de comparaison, la vitesse de phase pour un demi-espace recouvert de deux couches planes superficielles homogènes. Ce modèle tient compte grossièrement de l'augmentation de la vitesse des ondes S avec la profondeur. Pour le premier harmonique, la plus grande longueur d'onde est $\Lambda = 536$ km; cette longueur d'onde est rejetée à l'infini pour le modèle de Gutenberg, qui est sphérique.

Comme on le voit en comparant avec les résultats du paragraphe 1, l'effet de la croûte continentale est une diminution de la vitesse de phase, plus marquée pour le mode fondamental que pour le premier harmonique.




Pour le mode fondamental, la courbe représentant la variation de la vitesse de phase est régulière; la présence d'une couche à vitesse minimale, à 150 km de profondeur, ne donne donc pas d'anomalies [comme c'est le cas pour l'onde de Rayleigh dans le manteau ([4])], si ce n'est une tendance à l'aplatissement pour la courbe de vitesse de groupe ($U = 4{,}28$ km/s pour $700 \text{ km} < \Lambda < 1200 \text{ km}$). La dispersion trouvée, trop grande pour les périodes < 70 s, trop faible pour les périodes > 70 s, ne semble pas représenter très bien les résultats observés pour les ondes de Love continentales, pour lesquelles la vitesse de groupe augmente plus régulièrement avec la période, jusqu'à 4,4 km/s.

Pour le premier harmonique, la courbe de vitesse de phase présente une variation anormale pour les longueurs d'onde inférieures à 400 km. Il en résulte un minimum de vitesse de groupe, très plat, $U = 4{,}24$ km/s pour $\Lambda = 260$ km ($T = 52$ s), et un maximum pour de plus courtes longueurs d'onde ($U = 4{,}4$ km/s, T de l'ordre de 15 s). Cette anomalie est due aux augmentations successives de la vitesse des ondes S à partir de la surface, par suite de l'existence de la région (B) sous la croûte, comme on peut le voir pour le modèle plan à deux couches superficielles : pour ce

modèle il apparaît, en plus du minimum normal pour les courtes longueurs d'onde, un maximum de vitesse de groupe de l'ordre de grandeur de la vitesse dans la couche intermédiaire, pour une longueur d'onde de l'ordre de 70 km, et un minimum pour une longueur d'onde de l'ordre de 300 km. Ce phénomène est dû, comme l'a montré J. Dorman ([5]), à la minceur de la couche superficielle (croûte continentale) par rapport à la couche intermédiaire [région (B)].

| | | P. | | C(km/s). | |
|---|---|---|---|---|---|
| $n$. | Λ(km). | $f^{al}$. | 1er harm. | $f^{al}$. | 1er harm. |
| 20........... | 1 952,7 | 517,65 | - | 5,433 | - |
| 25........... | 1 569,8 | 741,2 | - | 5,227 | - |
| 33........... | 1 195 | 1 175 | 2 370 | 5,01 | 7,114 |
| 50........... | 792,7 | 2 415 | 4 312 | 4,764 | 6,366 |
| 67........... | 593 | 4 093 | 6 630 | 4,64 | 5,906 |
| 80........... | 497,3 | - | 8 667 | - | 5,662 |
| 100........... | 398,3 | 8 583,5 | 12 260 | 4,513 | 5,395 |
| 118........... | 337,8 | - | 15 990 | - | 5,224 |
| 150........... | 266 | 18 360 | 23 780 | 4,408 | 5,016 |
| 200........... | 199,65 | 31 380 | 39 000 | 4,326 | 4,822 |
| 250........... | 159,8 | 47 170 | 58 090 | 4,244 | 4,71 |
| 300........... | 133,2 | 67 370 | 81 250 | 4,165 | 4,644 |
| 350 .......... | 114,2 | 85 820 | 108 560 | 4,092 | 4,602 |

Le groupe d'ondes associé au maximum de vitesse de groupe trouvé doit se propager avec une vitesse : 4,4 km/s environ, voisine de celle de l'onde $S_a$ de P. Caloi ([6]); sa période est de l'ordre de grandeur des périodes observées pour l'onde $S_a$, mais son passage ne doit donner lieu qu'à un mouvement transversal et horizontal. Les caractéristiques de ce groupe d'ondes dépendent essentiellement des propriétés du milieu situé immédiatement sous la croûte, le maximum d'amplitude du déplacement se trouvant à 100 km de profondeur environ.

([1]) N. Jobert, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1222.
([2]) K. Bullen, *An Introduction to the Theory of Seismology*, Cambridge University Press, p. 218.
([3]) B. Gutenberg, *Bull. Seism. Soc. Amer.*, 43, 1953, p. 223.
([4]) H. Takeuchi, F. Press et N. Kobayashi, *Bull. Seism. Soc. Amer.*, 49, n° 4, 1959, p. 355.
([5]) J. Dorman, *Geophysics*, 24, n° 1, 1959, p. 12.
([6]) P. Caloi, *Atti Accad. naz. Lincei Rend.*, 15, 1953, p. 352; *Ann. Geofis.*, 7, 1954, p. 491.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Étude du champ géomagnétique dans la bande* 5-50 c/s. Note (*) de MM. **René Benoit** et **Tran The Hien**, transmise par M. Louis Néel.

Le but de ce travail a été d'éclaircir sans ambiguïté quelques aspects du problème des micropulsations rapides du champ terrestre. Les mesures ont été effectuées dans la région de Saigon ce qui permettait de travailler dans des conditions climatiques très différentes de celles que nous avions eues à Beni-Abbès [1]. De plus, l'alternance pratiquement journalière de

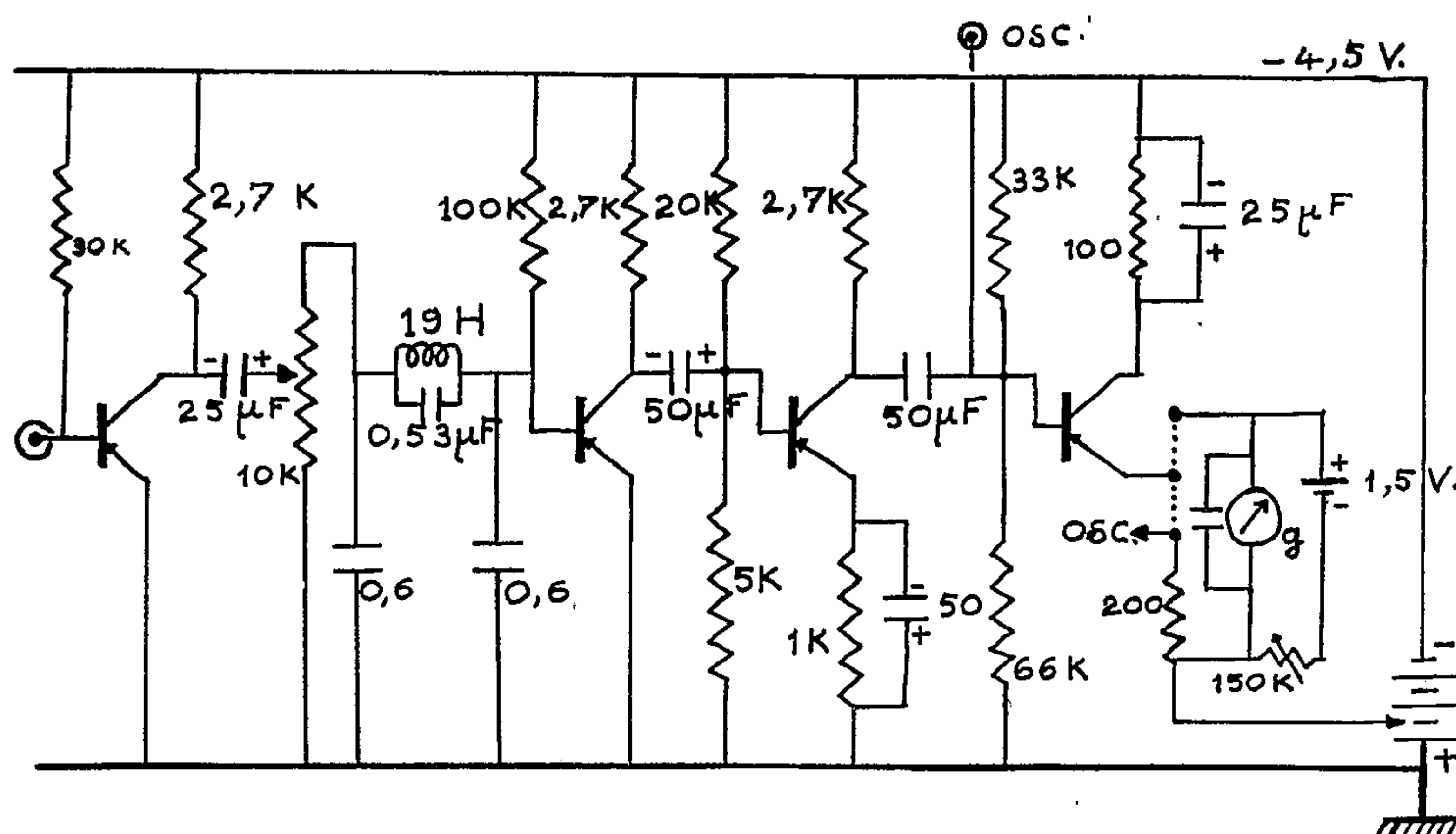



Fig. 1. — Schéma de l'amplificateur.

manifestations orageuses et de périodes de beau temps, caractéristique de la zone intertropicale, nous a été très utile.

Pour bien délimiter le champ de travail et pour être certains de ne pas capter des perturbations d'origine industrielle, nous avons limité la bande passante de notre appareillage par un filtre passe-bas de type *m* avec une fréquence d'affaiblissement maximale de 60 dB ajustée sur 50 c/s.

Les signaux électromagnétiques sont captés par un cadre blindé de 1,50 sur 1 m, comportant 1700 spires, et relié par un coaxial à l'amplificateur. Celui-ci est constitué par quatre étages à transistors (OC 70).

Le dernier est monté en détecteur avec sortie par émetteur et attaque directement un galvanomètre antivibratoire au moyen d'un pont équilibré. Le gain des trois premiers étages peut aller jusqu'à 16 dB (*fig.* 1), et est maximal entre 15 et 40 c/s. Il décroît de moitié à 5 c/s.

La période propre du galvanomètre est de 2 s, ce qui donne à l'ensemble une constante de temps relativement faible. Ceci nous a permis de confirmer

le caractère impulsionnel des signaux reçus, caractère qui semble maintenant bien établi [Benoit (1) et (2); Chernosky, Maple et Coon (3); Aarons (4); Hawkins (5)].

Le bruit de l'amplificateur ramené à l'entrée est inférieur à 1 $\mu$V, ce qui, pour la fréquence moyenne $N = 25$ correspond à un champ inducteur d'environ $3.10^{-8}$ gauss.

La figure 2 donne un exemple caractéristique des résultats obtenus au cours de diverses sorties.

Les impulsions reçues dépassent très largement le bruit de fond et en général saturent l'amplificateur. Elles apparaissent tout d'abord très

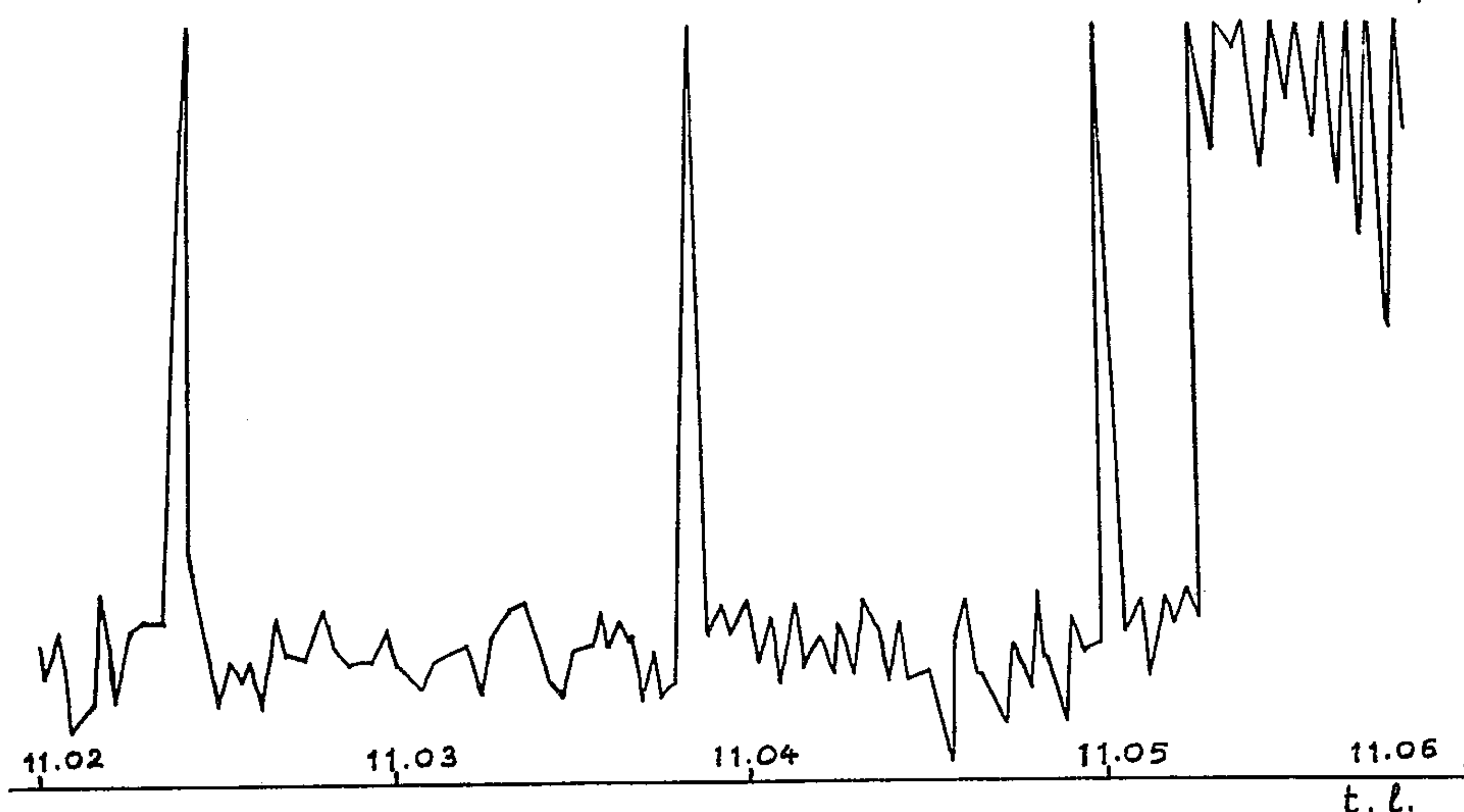



Fig. 2. — Bruit de l'amplificateur et début de l'activité.

espacées l'une de l'autre et brusquement l'orage se manifeste sous forme d'une suite ininterrompue de signaux dont la durée peut aller de quelques minutes à plusieurs heures.

Nous avons représenté qualitativement sur la figure 3 l'évolution de l'activité pendant une journée. Certains orages durent plusieurs heures, d'autres probablement avortés et sans manifestations pluvieuses, quelques minutes. Leur début est en général très brutal, l'activité atteignant son maximum en quelques minutes.

La relation de ces signaux B. F. aux perturbations météorologiques nous est apparue sans ambiguïté. De plus, la succession des orages en nombre discret prouve que seuls les orages de la région étudiée sont décelés par le cadre.

En effet pendant la période de mousson la plus grande partie de la zone intertropicale est orageuse et l'on pourrait penser que l'activité est pratiquement ininterrompue. Effectivement, on peut le constater par l'écoute-radio dans le domaine des grandes ondes.

Les fréquences très basses ne sont pas transmises à grandes distances. La théorie de la propagation des fréquences de quelques kilocycles considère

l'ensemble terre-ionosphère comme un guide d'onde. Ceci est rendu possible pour les longueurs d'onde dont l'ordre de grandeur est la centaine de kilomètres. On peut comprendre que ce modèle cesse d'être valable avec des longueurs d'onde de quelques milliers de kilomètres.

Peut-être pourrait-on utiliser l'enregistrement des basses fréquences du

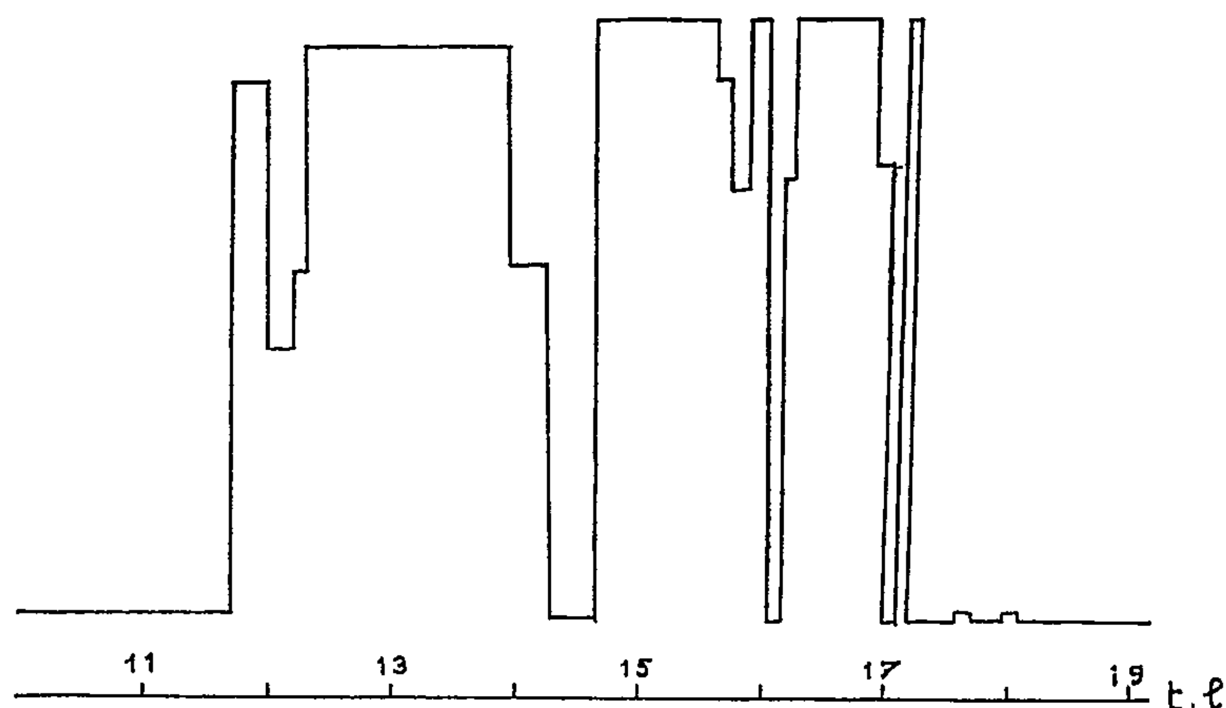



Fig. 3. — Niveau d'activité pendant la journée du 25 juin 1959 à Trung-Lap.

bruit atmosphérique pour séparer les orages régionaux des orages lointains dans la radiogoniométrie des centres orageux.

Nous poursuivons l'étude de la répartition spectrale de l'énergie électromagnétique afin d'essayer de préciser les caractéristiques de l'accélération des particules ionisées responsable du rayonnement dans les décharges atmosphériques.

Il reste aussi à préciser le raccordement entre les micropulsations de quelques secondes de période, liées à l'ionosphère, et le bruit B. F. Seuls des travaux exécutés loin des zones de perturbations atmosphériques, et à l'aide d'un appareillage présentant un facteur de qualité encore amélioré permettront d'obtenir ce raccordement.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) R. Benoit, *Comptes rendus*, 242, 1955, p. 2534.
(2) R. Benoit, *Ann. Fac. Sc. Saigon*, 1957, p. 15-16.
(3) Chernosky, Maple et Coon, *Trans. Amer. Geoph. Un.*, 35, 1954, p. 711-721.
(4) Aarons, *J. Geoph. Res.*, 61, 1956, p. 647-661.
(5) Hawkins, *J. Geoph. Res.*, 63, n° 3, 1958.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur la variation avec l'altitude du gradient vertical moyen dans l'atmosphère libre.* Note de MM. **Antonio Gião** et **Jean Roulleau**, présentée par M. André Danjon.

En admettant que les mouvements moyens de l'atmosphère sont adiabatiques et géostrophiques, on calcule la variation du gradient thermique vertical avec l'altitude, à l'aide d'une seule condition initiale précise. Le calcul donne un bon accord avec les faits d'observation.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que l'équation thermodynamique appliquée à une atmosphère en mouvement permettait d'obtenir une expression simple du gradient thermique vertical. Soient : T la température absolue, $z$ l'altitude, $t$ le temps, $g$ l'accélération de la pesanteur, $\vec{V}_h$ la composante horizontale de la vitesse, $w$ sa composante verticale et $\nabla$ l'opérateur gradient. On obtient

$$\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{g}{C_p} - \frac{1}{w}\left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V}_h \nabla T\right). \tag{1}$$

En posant $S = (\partial T/\partial z) + g/C_p$ et en désignant par $u$ la composante de $\vec{V}_h$ suivant la normale $n$ aux isothermes, cette équation donne, après dérivation par rapport à $z$ :

$$\frac{\partial S}{\partial t} + u\frac{\partial S}{\partial n} + \frac{\partial u}{\partial z}\frac{\partial T}{\partial n} + \frac{\partial (S w)}{\partial z} = 0.$$

En appliquant l'équation du vent thermique, on voit facilement que l'expression précédente peut s'écrire sous la forme

$$\frac{\partial S}{\partial t} - \frac{2\Omega \sin\varphi}{g} T V_h \sin\alpha \cos\alpha \frac{\partial^2 V_h}{\partial z^2} + \frac{\partial (S w)}{\partial z} = 0, \tag{2}$$

où $\alpha$ désigne l'angle de $\vec{V}_h$ avec les isothermes, $\varphi$ la latitude et $\Omega$ la vitesse angulaire de rotation de la Terre.

Lorsqu'on considère l'état moyen de l'atmosphère libre, on peut écrire l'équation (2) sans le terme en $V_h$. En effet, l'angle $\alpha$ est très petit, dans l'atmosphère libre, pour le mouvement moyen. De plus, le vent moyen est faible et peut être considéré, dans la troposphère, comme une fonction linéaire de l'altitude. Enfin, la considération d'un état moyen, assimilable à un état permanent, permet d'éliminer le terme en $\partial S/\partial t$. Dans ces conditions l'équation (2) se réduit donc à

$$\frac{\partial (S w)}{\partial z} = 0. \tag{3}$$

Par ailleurs, on peut admettre que le vent moyen, dans l'atmosphère libre, est géostrophique, même dans le calcul de la divergence horizontale,

pour toutes les régions du globe comprises, dans l'hémisphère nord, entre 35 et 60° de latitude. L'équation de continuité se réduit alors à

$$\frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0, \tag{4}$$

ρ désignant la densité. En tenant compte de l'équation d'état de l'air, et de l'équation d'équilibre vertical quasi statique, on élimine aisément ρ et $w$, et l'on obtient finalement

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{T}\left(\frac{g}{C_p} + \frac{g}{R}\right)\frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{T}\frac{g^2}{RC_p} = 0, \tag{5}$$

où R est la constante des gaz pour l'air.

L'équation (5) permet d'obtenir $\partial T/\partial z$ par une simple quadrature, si l'on opère sur des tranches d'épaisseur $\Delta z$ assez petite pour que la température T puisse y être considérée comme une constante $T_m$. On obtient

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\dfrac{\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_0 + \frac{g}{C_p}}{\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_0 + \frac{g}{R}}\,\frac{g}{R}\,e^{-\frac{1}{T_m}\left(\frac{g}{R} - \frac{g}{C_p}\right)\Delta z} - \dfrac{g}{C_p}}{1 - \dfrac{\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_0 + \frac{g}{C_p}}{\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_0 + \frac{g}{R}}\,e^{-\frac{1}{T_m}\left(\frac{g}{R} - \frac{g}{C_p}\right)\Delta z}}, \tag{6}$$

où $(\partial T/\partial z)_0$ est le gradient thermique vertical au niveau $z_0$ où règne la température $T_0$. Il est donc possible de calculer $\partial T/\partial z$ pour différentes altitudes, en procédant de proche en proche avec une seule condition initiale, qui est la valeur de $\partial T/\partial z$ au niveau $z_0$; la valeur de $T_m$, intervenant peu dans l'expression (6) n'a pas besoin d'être connue avec exactitude. Le tableau ci-dessous donne le résultat d'une telle opération, en prenant $z_0 = 3{,}5$ km, où $(\partial T/\partial z)_0 = 0{,}59$ degré/100 m. La troisième colonne de ce tableau permet la comparaison des valeurs calculées aux valeurs réelles.

| Altitude (km). | Calculé (degré/100 m). | Observé (degré/100 m). |
|---|---|---|
| 3,5 | −0,58 (5) | −0,58 (5) |
| 4,5 | −0,62 (1) | −0,64 (0) |
| 5,5 | −0,65 (7) | −0,68 (5) |
| 6,5 | −0,69 (3) | −0,72 (0) |
| 7,5 | −0,72 (5) | −0,74 (0) |
| 8,5 | −0,75 (0) | −0,75 (5) |

Le calcul de la fonction $\partial T/\partial z\,(z)$ peut être effectué par une autre méthode, qui consiste à déterminer $w(z)$ au lieu de l'éliminer, comme nous l'avons fait ci-dessus. Dans ce but, on considère l'équation du tourbillon vertical associée à l'équation de continuité écrite sous la forme $\mathrm{div}\,\vec{V} = 0$,

tout en exprimant le tourbillon vertical par l'équation géostrophique. La fonction $\varpi(z)$, ainsi déterminée, est alors introduite dans la même équation (3). Les résultats de ce calcul s'accordent très bien avec les valeurs réelles de $\partial T/\partial z$ (l'écart ne dépassant pas 0,008 degré/100 m), mais cette deuxième méthode exige la détermination des paramètres de la fonction théorique $\partial T/\partial z\ (z)$ par les valeurs d'observation pour trois altitudes, alors que la méthode exposée dans cette Note n'exige que la donnée de $\partial T/\partial z$ pour un seul niveau.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2407.

MÉTÉOROLOGIE. — *Variations de la vitesse de chute des particules d'une précipitation étendue, à différents niveaux.* Note de M. **Roger Lhermitte**, présentée par M. André Danjon.

L'auteur décrit des mesures de la vitesse de chute des particules qui composent les précipitations faibles et étendues, à différentes altitudes dans le nuage. Ces mesures qui sont obtenues avec une installation radar d'un type spécial, mettent notamment en évidence les modifications de la vitesse de chute qui apparaissent au moment de la fusion de particules glacées.

Dans une Note précédente ([1]), j'ai décrit une méthode et une installation de mesure indirecte de la répartition des vitesses verticales des particules d'une précipitation à différentes altitudes au-dessus de la station d'observation. La mesure est basée sur l'analyse de la fluctuation du

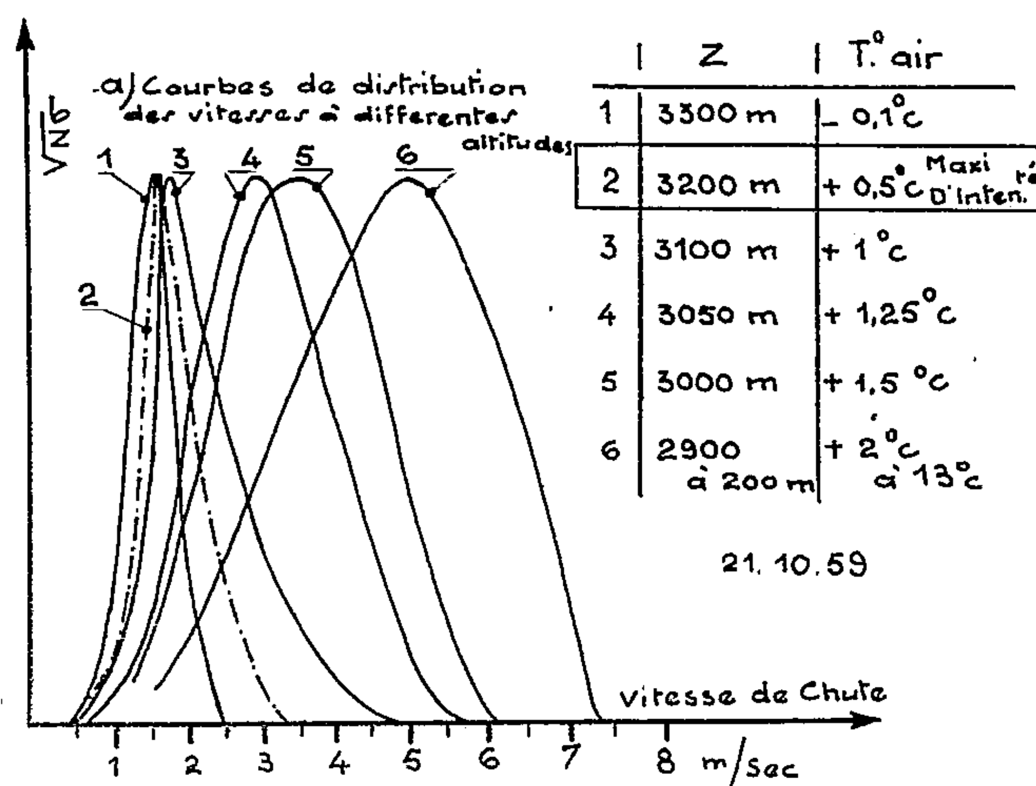



Fig. *a*.

signal résultant du mélange entre l'écho radar correspondant à la région de la précipitation étudiée et un écho terrestre fixe. Je rappelle que le résultat de cette mesure apparaît sur l'indicateur d'un analyseur de fréquences spécial sous la forme d'une courbe qui traduit directement la répartition relative de $\sqrt{N\sigma}$ ($\sigma$ est la section droite de diffusion arrière des particules et N est leur nombre par unité de volume) en fonction de leur vitesse de chute $v$. Des observations de la vitesse verticale des particules à différents niveaux peuvent ainsi être faites d'une façon continue au cours d'une précipitation.

Ce matériel est maintenant utilisé pour des mesures systématiques dans les précipitations observées au voisinage de Magny-les-Hameaux et, parmi les résultats déjà obtenus, nous avons retenu pour les présenter dans cette Note, des études des vitesses de chute des particules des précipitations faibles et étendues, à différents niveaux.

De telles précipitations donnent lieu à l'apparition, un peu au-dessous de l'isotherme zéro, d'un maximum d'intensité de l'écho qu'on attribue à la fusion partielle des particules à ce niveau et qui porte le nom de « bande brillante » de fusion. Les mesures que nous présentons confirment que ce maximum d'intensité est situé dans une zone de transition qui sépare deux milieux où les vitesses de chute des particules sont très différentes.

Au-dessus de ce maximum d'intensité on constate que la distribution de $\sqrt{N\sigma}$ en fonction de $v$ présente toujours le même aspect général et ne varie pas d'une façon appréciable avec l'altitude; elle s'étend de 0,5 m/s

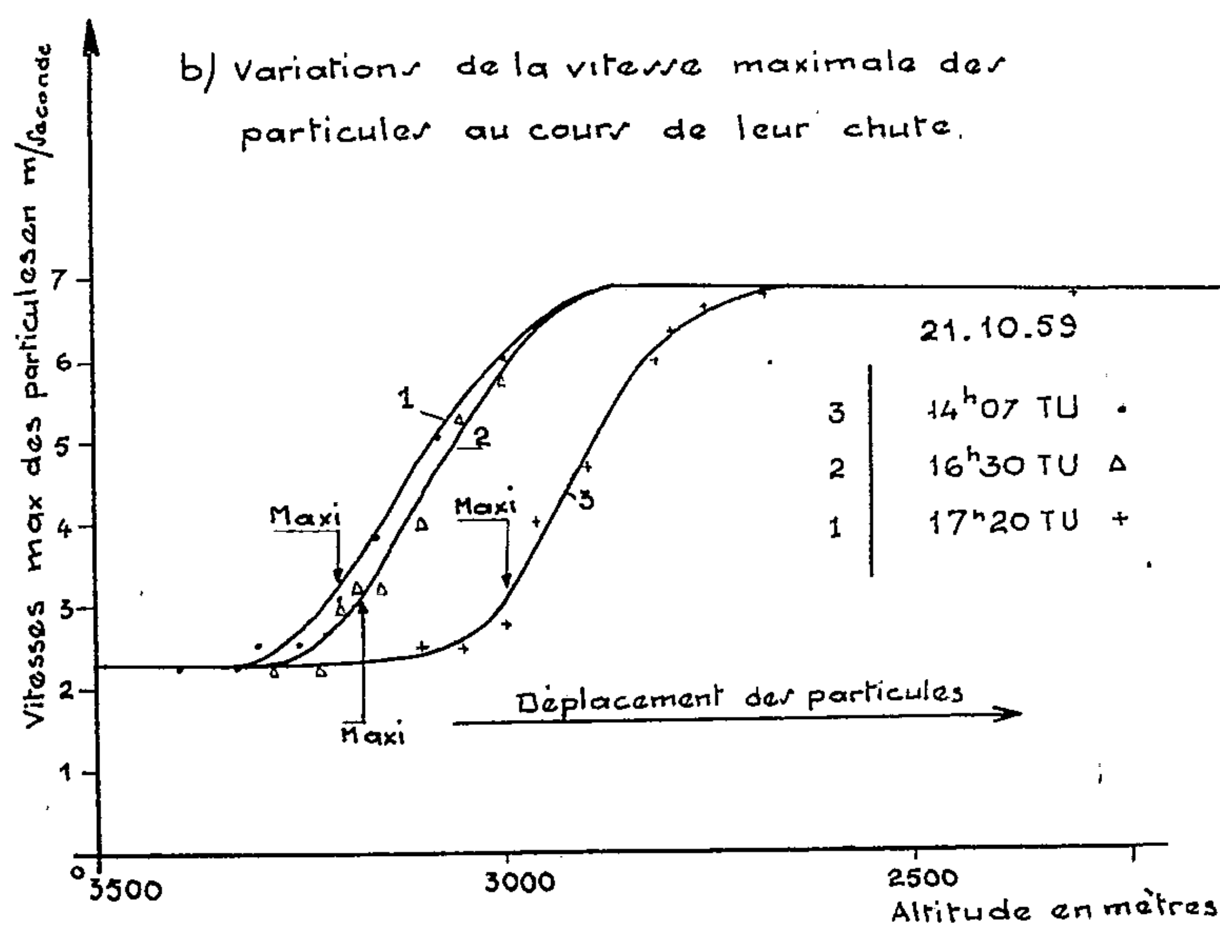



Fig. *b*.

à un maximum de vitesse qui ne dépasse en aucun cas, pour les plus forts échos 2,5 m/s. La valeur la plus fréquente pour ce maximum de vitesse (45 % des cas) est de 2,2 à 2,3 m/s. Le maximum de $\sqrt{N\sigma}$ se situe à 1,6 à 1,8 m/s dans ce dernier cas.

Ces données s'accordent avec la présence de gros flocons de neige givrés, c'est-à-dire qui ont capté et congelé des gouttelettes surfondues au cours de leur chute dans le nuage.

Au-dessous de l'isotherme zéro, dans la zone de transition qui comprend le maximum d'intensité, les mêmes mesures révèlent des modifications importantes de la vitesse qui se produisent au cours de la fusion des particules. Ces variations sont illustrées par la figure *a* où l'on voit la reproduction de six courbes obtenues sensiblement au même instant à différents niveaux répartis entre 3 300 et 300 m d'altitude; l'isotherme zéro se situait au moment de la mesure à l'altitude 3 280 m. Il faut remarquer que $\sqrt{N\sigma}$ est exprimé en unités arbitraires; l'ordonnée est choisie de

telle façon que le maximum ait la même valeur sur toutes les courbes. La courbe 1 se rapporte à la neige au-dessus de l'isotherme zéro. La courbe 2 se rapporte au maximum d'intensité d'écho dans une région où la température de l'air est de l'ordre de 0,5° C. On constate que les vitesses ont peu augmenté, ce qui indique que le maximum d'intensité correspond à la présence de particules à faible densité qui sont encore très éloignées de la forme sphérique (flocons de neige mouillée par exemple). Les courbes suivantes ont été obtenues aux niveaux inférieurs où la fusion et la vitesse de chute augmentent. On constate que cette fusion doit être complète après 2 900 m (température de l'air, 2° C) puisque après cette altitude la courbe ne présente plus de variations sensibles d'aspect. On constate tout au plus une légère diminution de la vitesse maximale qui pourrait s'interpréter par l'augmentation de la densité de l'air dans les basses couches. Il est donc probable, dans les cas étudiés, que les gouttes de pluie n'évoluent plus en dimensions au cours de leur chute et que leur diamètre est ainsi déterminé entièrement par les dimensions des flocons qui sont à leur origine.

L'évolution représentée par la figure *a* se reproduit d'une manière semblable dans toutes les observations qui concernent des pluies étendues. La figure *b* montre les variations de la vitesse maximale des particules en fonction de l'altitude pour trois analyses se rapportant à des observations décalées dans le temps. D'une observation à l'autre la hauteur de l'isotherme zéro avait varié, ce qui provoque le décalage des courbes entre elles. On constate cependant qu'elles ont un aspect semblable :

1° La vitesse maximale de chute des particules dans la région du maximum d'intensité est toujours voisine de 3 m/s.

2° Les variations de vitesse s'étendent dans un domaine d'altitude de 400 m, ce qui correspond pour la situation étudiée à une variation de la température de l'air de 0 à 2° C.

Pour une pluie plus faible qui comprend des gouttes de plus petit diamètre, le parcours d'altitude jusqu'à la fusion totale diminue; il est de l'ordre de 200 à 250 m pour des gouttes dont la vitesse maximale est de 5 m/s. Les vitesses observées pour le maximum d'intensité restent cependant sensiblement les mêmes que pour les plus fortes précipitations.

(1) R. LHERMITTE, *Comptes rendus*, 249, 1925, p. 1923.

(*Observatoire de Magny-les-Hameaux.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude au microscope électronique de la reconstitution de la membrane nucléaire au cours de la télophase d'une Orchidée.* Note (*) de M. **Robert Chardard**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Au cours de la télophase de la division pollinique 1 d'une Orchidée, nous avons observé au microscope électronique la réapparition de l'enveloppe nucléaire, à partir de vésicules et vacuoles provenant de l'ergastoplasme. Mais la grande activité de l'appareil de Golgi doit faire supposer qu'il participe également à la formation de l'enveloppe nucléaire.

L'enveloppe nucléaire a fait l'objet de nombreuses observations au microscope électronique (M. E.) et sa constitution est maintenant bien connue à la suite de recherches faites dans des groupes animaux très divers. Chez les Orchidées nous lui avons reconnu une structure semblable à celle des animaux et des quelques végétaux décrits ([1]), ([2]) : double membrane dont les feuillets séparés par un espace périnucléaire mesurent de 70 à 80 Å d'épaisseur; présence de discontinuités ou « pores ».

Sur son origine on ne possède que peu d'informations. Les anastomoses entre l'enveloppe nucléaire et l' « endoplasmic reticulum » (E. R.), la similitude entre les granules osmiophiles tapissant la membrane externe et les grains de Palade ont conduit Watson ([3]) à penser que l'enveloppe nucléaire serait une vésicule de l'E. R. très aplatie (« perinuclear cisterna ») entourant les constituants nucléaires. Sager et Palade ([2]) sont du même avis; Buvat et Puisant ([4]) ont constaté la présence de membranes osmiophiles de même aspect que celles qui produisent de l'ergastoplasme autour des masses chromosomiques de la télophase somatique d'*Allium cepa*.

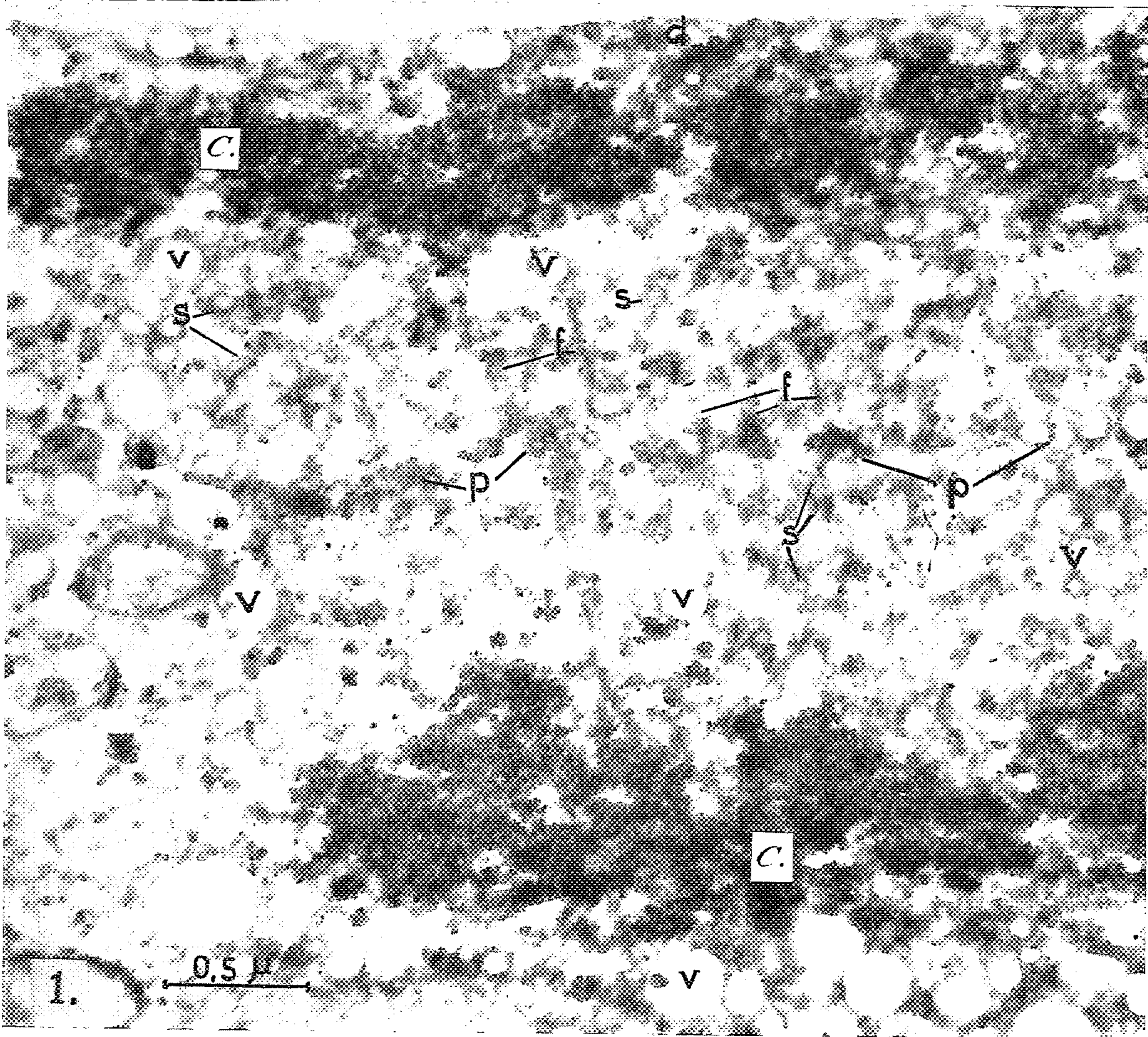
*Matériel et méthodes.* — Les anthères d'une Orchidée hybride : *Vanda Boschii* (*V. tricolor* × *V. luzonica*) cultivée dans les serres du Muséum national d'Histoire naturelle, ont été fixées dans l'acide osmique à 1 % suivant Palade à un pH compris entre 7 et 7,4 et traitées par une méthode déjà décrite ([5]).

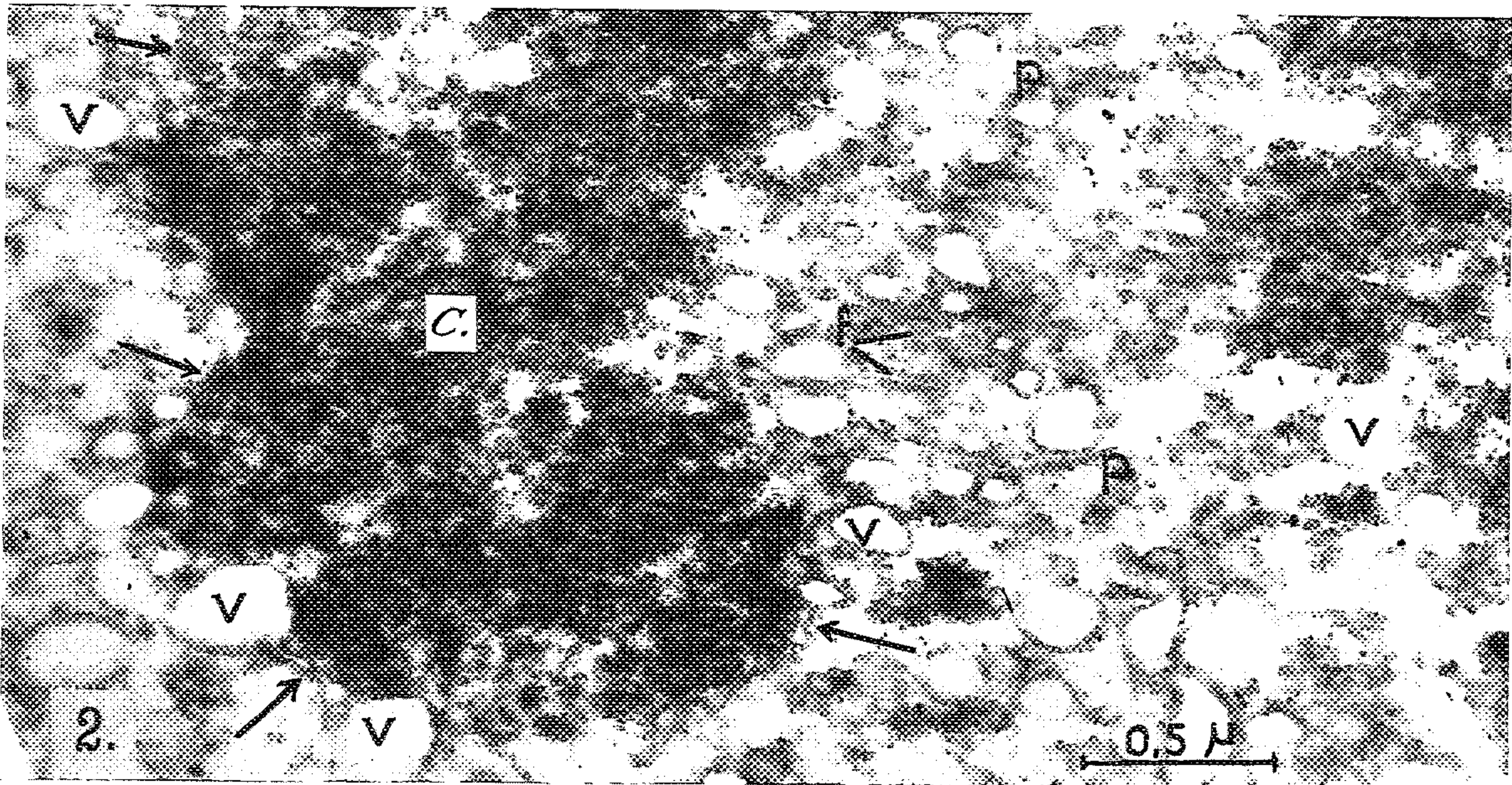
Explication des figures.

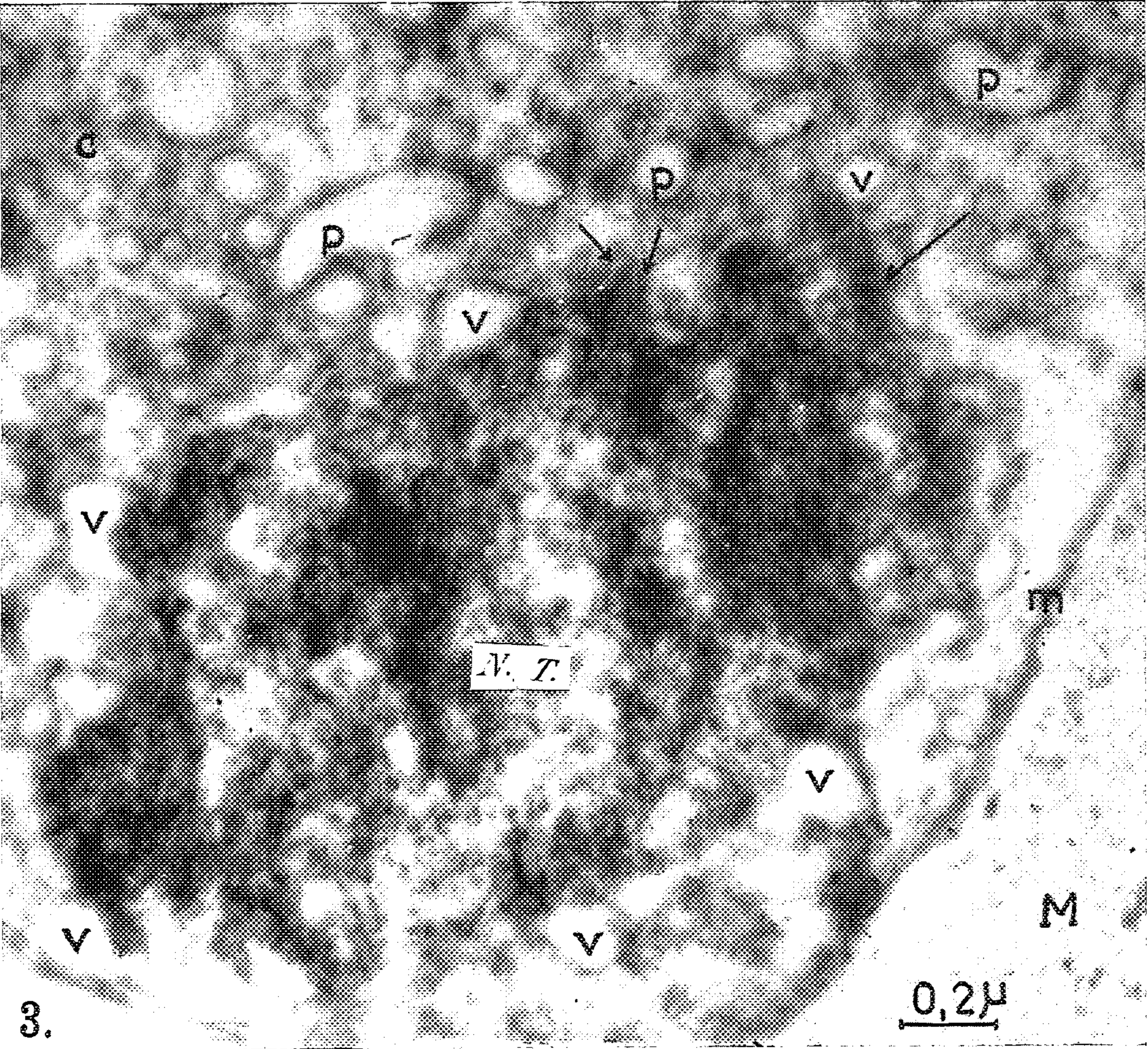
Fig. 1. — Vue d'ensemble d'un phragmoplaste et de deux lots chromosomiques (C) au début de la télophase. La reconstitution de l'enveloppe nucléaire n'a pas encore débuté. L'emplacement de la plaque cellulaire (*p*) est seulement esquissé par de petites vacuoles et un empâtement osmiophile. Des vacuoles à contenu clair (*v*) existent dans le phragmoplaste et à la périphérie de celui-ci. Vésicules (*s*) à contenu légèrement osmiophile présentes dans le phragmoplaste.

Fibrilles fusoriales (*f*) coupées longitudinalement. Au pôle du noyau reproducteur, on distingue un dictyosome (*d*) formé de saccules aplatis avec des vacuoles situées à la périphérie (G × 39 500).

Fig. 2. — Détail de chromosomes télophasiques (C) de la cellule végétative (*à gauche*) et de la cellule reproductrice (*à droite*). Début de reconstitution de l'enveloppe nucléaire sur la partie convexe du lot chromosomique végétatif : certaines vacuoles périphériques sont reliées par des membranes osmiophiles doubles (flèches). Dans la partie concave, en regard de la future plaque cellulaire (*p*) jalonnée par des vacuoles claires, l'enveloppe nucléaire n'est pas encore ébauchée (G × 39 500).


d
C.
v
s
v
s
f
f
p
p
s
v
v
v
C.
1.
0,5 μ
v


v
p
C.
f
v
p
v
v
2.
v
0,5 μ


c
p
p
p
v
v
v
N. T.
m
v
v
v
M
0,2μ
3.

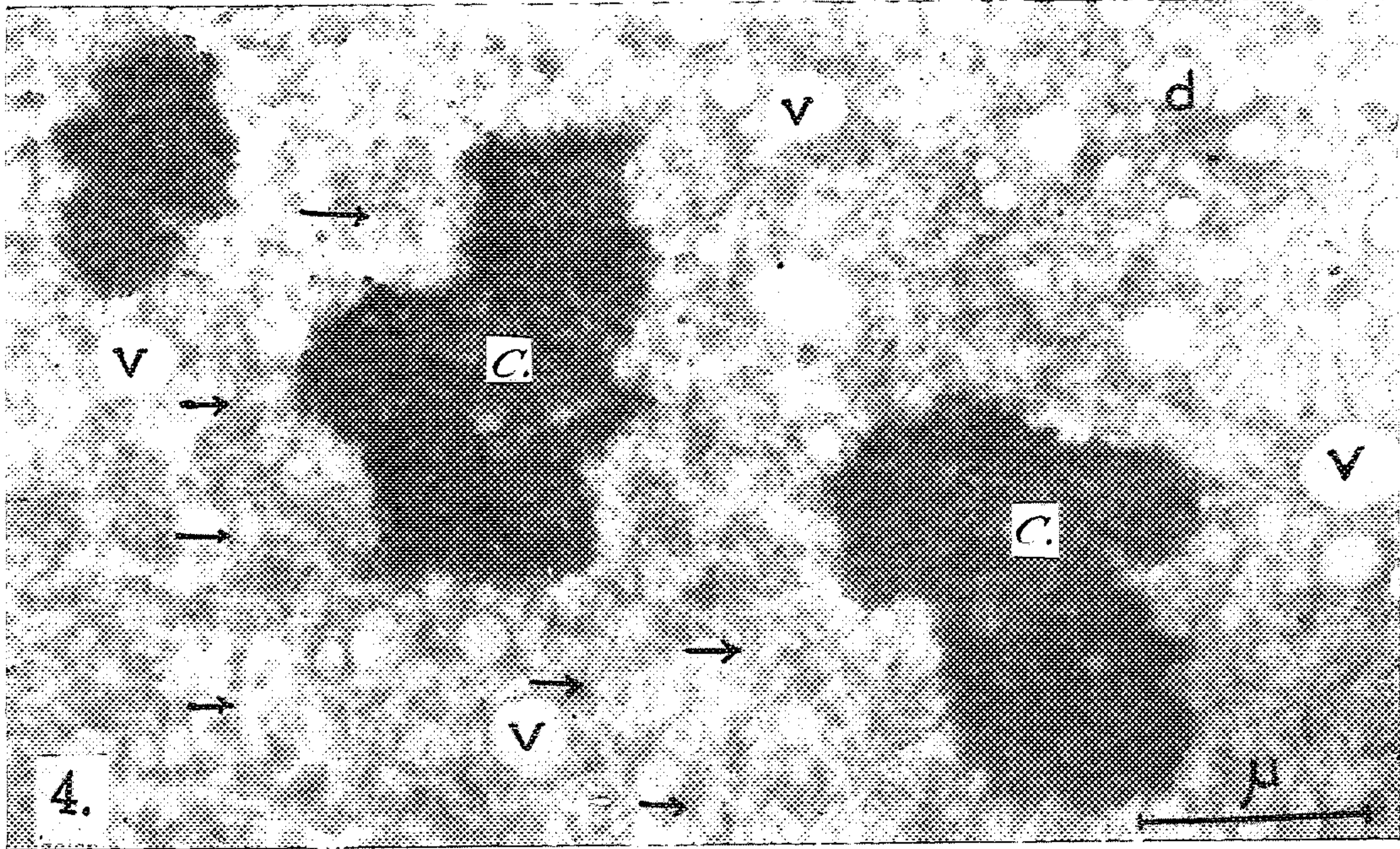

v
d
v
C.
C.
v
v
μ
4.

Fig. 3. — Noyau télophasique (N. T.) de la cellule reproductrice dont l'enveloppe nucléaire presque reconstituée est encore formée d'une série de vacuoles (*v*) confluentes ou jointes par des doubles membranes osmiophiles (flèches).

La plaque cellulaire n'est pas encore formée. Son emplacement (*p*) est marqué par une série de vacuoles plus volumineuses que dans les figures antérieures. Cytoplasme végétatif (*c*), membrane cytoplasmique (*m*), membrane cellulosique entourant le grain de pollen (M) (G × 59 000).

Fig. 4. — Partie d'une plaque métaphasique de méiose en vue légèrement oblique avec les chromosomes (C), le fuseau coupé obliquement montrant quelques fibrilles fusoriales sur une faible longueur (flèche), des vacuoles (*v*) et un des dictyosomes (*d*) situé à la périphérie du fuseau et émettant des vacuoles (G × 23 500).

*Observations.* — Lorsque les deux stocks chromosomiques se sont séparés à l'anaphase de la division pollinique 1, on remarque, autour du phragmoplaste et à l'intérieur de celui-ci, la présence de nombreuses petites vacuoles, arrondies ou ovoïdes, limitées par une membrane faiblement osmiophile, mais assez épaisse, au contenu clair et d'une taille comprise entre 80 et 240 mμ (*fig.* 1, *v*).

En outre, dans le phragmoplaste, entre les fibres fusoriales on observe des vésicules ovoïdes aux contours quelquefois irréguliers, légèrement osmiophiles et dont la taille varie entre 240 et 960 Å (*fig.* 1, *s*).

Au début de la télophase, les vésicules sont petites, fréquemment à contenu osmiophile et abondantes à l'équateur du fuseau. Au fur et à mesure que la télophase s'avance, le nombre et la taille des vacuoles claires augmentent à l'équateur du fuseau, à l'emplacement de la plaque cellulaire, et au voisinage des chromosomes (*fig.* 2). On peut penser que ces vacuoles claires, proches des chromosomes, ont la même origine que celles qui jalonnent l'emplacement de la plaque cellulaire.

Dans le même temps, les vacuoles situées au contact des chromosomes sont réunies par des lamelles osmiophiles paires de 70 à 80 Å d'épaisseur (*fig.* 2, flèches), séparées par un espace clair de 80 Å, espace qui augmente brusquement lorsque les lamelles débouchent dans une vacuole. Cette réunion des vacuoles débute simultanément en plusieurs endroits de la surface convexe du lot chromosomique, au contact de la chromatine. Elle se produit plus tardivement sur la face concave, où les fibres fusoriales subsistent. Les calottes ainsi constituées en différents points progressent, englobant les vésicules voisines. Elles s'étendent de proche en proche et finissent par se rejoindre. La figure 2 montre une étape de cette réalisation : l'enveloppe est partiellement achevée dans la région polaire du noyau végétatif, alors qu'elle est absente de la face concave et du noyau reproducteur.

L'enveloppe nucléaire reconstituée conserve encore des témoins de son origine. La figure 3 présente une enveloppe nucléaire de noyau reproducteur avec de nombreuses varicosités, souvenirs des vacuoles dont elle est issue.

La question qui se pose maintenant est celle de l'origine de ces vacuoles. Il semble que les vacuoles claires situées à l'intérieur du phragmoplaste

sont issues des canalicules ergastoplasmiques présents dans le phragmoplaste. Ruthmann [6] avait déjà observé la présence de petites vésicules provenant de l'E. R. entre les bras des chromosomes métaphasiques et il pensait que le reticulum pénétrait dans tout le fuseau où il constituait une trame dans laquelle les chromosomes et les fibres fusoriales seraient incluses.

Nous avons obtenu des métaphases tant en coupes transversales que longitudinales et nous avons pu constater à ce stade la présence de vacuoles abondantes à la limite externe du fuseau, moins nombreuses à l'intérieur (*fig.* 4, *v*). Nous avons observé également à la périphérie du fuseau, des dictyosomes, formés de piles de saccules aplatis, dont les extrémités sont renflées en ampoules et en rapport avec des vacuoles claires (*fig.* 4, *d*). On retrouve d'ailleurs ces dictyosomes autour de la formation télophasique (*fig.* 1, *d*), au contact de la chromatine.

Il est donc possible que l'appareil de Golgi participe, lui aussi, à la reconstruction de l'enveloppe nucléaire en émettant des vacuoles.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) *Exp. Cell. Res.*, 12, 1957, p. 181-184.
(2) *J. Biophys. and Bioch. Cytol.*, 3, 1957, p. 463-488.
(3) *Ibid.*, 1, 1955, p. 257-270.
(4) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 233.
(5) *Rev. Cytol. et Biol. végét.*, 19, 1958, p. 223-244.
(6) *J. Biophys. and Bioch. cytol.*, 5, 1959, p. 177-180.

(*Laboratoire de Biologie végétale III, Sorbonne et Laboratoire de Médecine expérimentale du Collège de France, Paris.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Styracacées. Développement de l'embryon chez le* Styrax officinalis *L.* Note (*) de Mme **Marie Veillet-Bartoszewska**, présentée par M. René Souèges.

Le *Styrax officinalis* L. suit les mêmes lois embryogéniques que les Primulacées et les Éricacées étudiées jusqu'à présent. Les Empétracées et les Plombagacées, qui se rattachent à des types embryonomiques différents, appartiennent également à la deuxième période de la classification embryogénique; ceci semblerait être un caractère général des Gamopétales-Hypogynes-Diplostémones.

L'embryologie des Styracacées, encore absolument inconnue en 1931 (K. Schnarf) (1), a fait l'objet d'un travail de H. F. Copeland (2) en 1938. Cet auteur décrit l'appareil reproducteur chez le *Styrax officinalis* var. *californica* Rehder, mais il ne s'attache pas à suivre le mode de formation de l'embryon. Nous avons pu déterminer le type embryonomique du *Styrax officinalis* L. grâce à un matériel très abondant provenant de la Villa Thuret à Antibes et du Jardin des Plantes de Montpellier.

A partir du proembryon bicellulaire (*fig.* 1), se forment une tétrade *première* en $C_2$ (*fig.* 3), puis une tétrade *seconde* en $A_2$ (*fig.* 4). L'étage supérieur, *cc*, de cette tétrade seconde donne naissance à quatre quadrants circumaxiaux, *q* (*fig.* 5, 6 et 7), puis à deux étages d'octants, *l* et *l'* (*fig.* 8 et 9). Les octants supérieurs, *l*, engendrent la région cotylée *sensu lato*, *pco* (*fig.* 11 à 20) Les octants inférieurs, *l'*, donnent naissance à la majeure partie de la région hypocotylée. La cellule intermédiaire, *m*, de la tétrade seconde engendre la partie inférieure de l'hypocotyle, y compris les initiales de l'écorce radiculaire, *iec*. L'étage inférieur, *ci*, de la tétrade seconde se divise en deux éléments superposés, *n* et *n'* (*fig.* 6); l'élément supérieur, *n*, forme la partie centrale de la coiffe dont les parties latérales sont formées par le cloisonnement tangentiel du dermatogène radiculaire (*fig.* 17). Le suspenseur est constitué par les éléments issus de *n'* (cellule-fille inférieure de *ci*) et de *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire.

Cette description conduit à classer le *Styrax officinalis* dans la deuxième période de la classification embryogénique, d'après les *destinées* de *cb*, qui ne prend aucune part à l'édification de l'embryon proprement dit, et dans le mégarchétype III, d'après les *destinées* de *cd*, fille inférieure de *ca*, qui engendre la partie inférieure de l'hypocotyle, la coiffe et la partie supérieure du suspenseur. Le mode de *disposition* des premiers blastomères, en tétrade première linéaire, en $C_2$, puis en tétrade seconde, en $A_2$, indique la place de cette espèce dans la série A' et, par suite, dans le 9e groupe du mégarchétype III, dont le *Samolus Valerandi* L. est le chef de file (3). Dans ce même groupe se placent les Primulacées (3), (4) et (5), représentées, en outre du *Samolus*, par l'*Anagallis pumila* Swartz et par le *Primula Auricula* L.; on y trouve aussi les Éricacées (6) et (7), représentées par le *Pyrola rotundifolia* L., le *Rhododendron ferrugineum* L., le *Vaccinium Myrtillus* L. et le *Gaultheria Shallon* Pursh. Les Empétracées (8), représentées par le *Corema album* (L.) Don, appartiennent au même mégarchétype, dans la même période, mais à la série C', d'après la *disposition* des premiers cloisonnements, la tétrade seconde étant linéaire.

La coiffe très développée et le suspenseur massif de l'embryon du *Styrax* ont une importance analogue à celle que prennent ces parties du corps chez les Plombagacées. Mais celles-ci ont une *origine* bien différente, comme on peut le constater en remontant de proche en proche jusqu'à la tétrade seconde : le primordium de la coiffe se forme à partir de la cellule inférieure, *ci*, de cette tétrade chez le *Styrax*, à partir de sa cellule moyenne, *m*, chez le *Plumbago* [9] et chez l'*Armeria* [10] qui appartiennent ainsi au mégarchétype V, toujours dans la deuxième période.

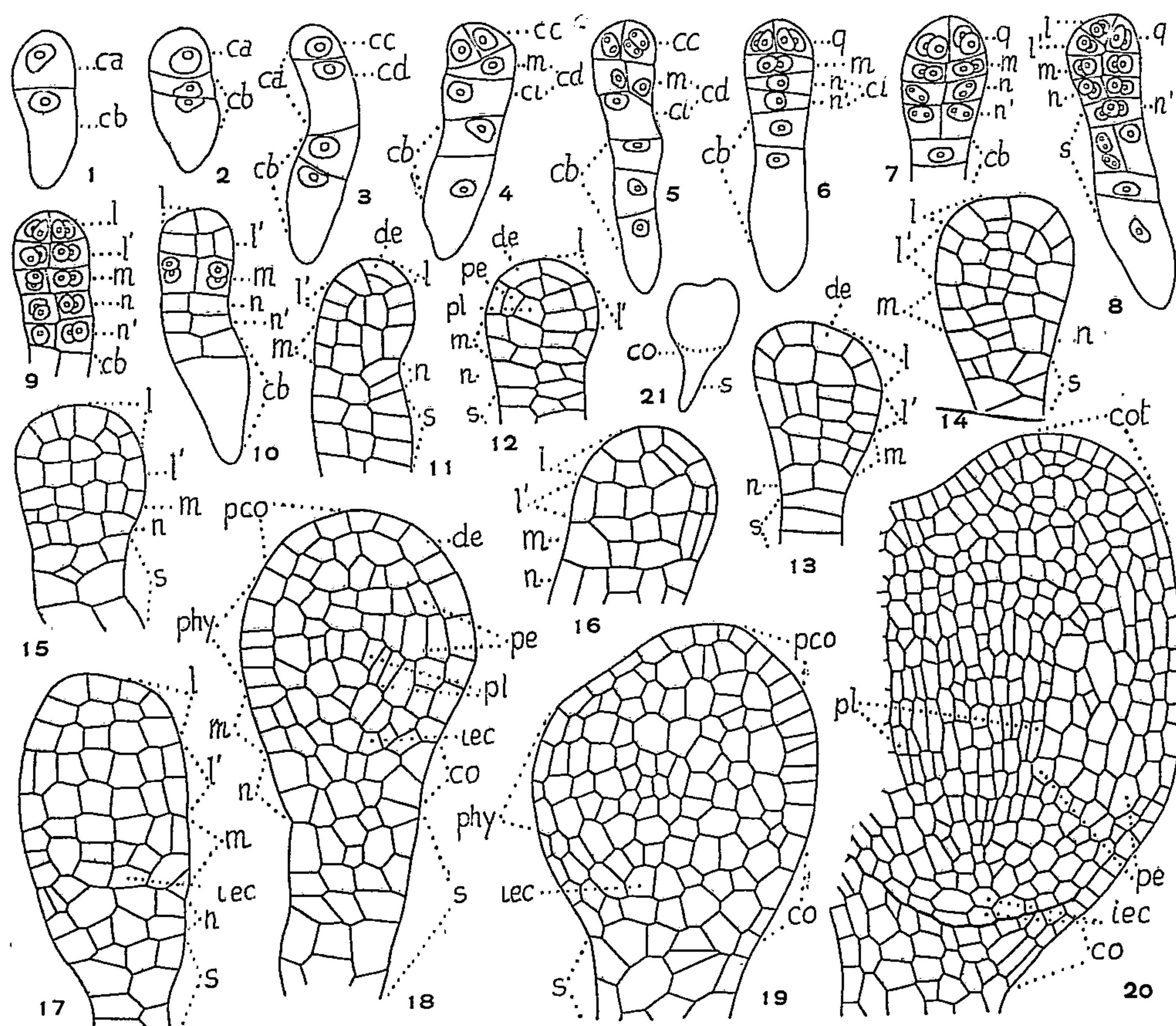



Fig. 1 à 21. — *Styrax officinalis* L. Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *cc* et *cd*, cellules-filles de *ca*; *m* et *ci*, cellules-filles de *cd*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *q*, quadrants; *l*, octants supérieurs générateurs de la partie cotylée *sensu lato*, *pco*; *cot*, cotylédon; *l'*, octants inférieurs qui engendrent la partie supérieure de l'hypocotyle, *phy*; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *co*, coiffe; *s*, suspenseur. En 21, schéma de l'embryon dessiné en 20 (G × 330; 230 pour la figure 20, 23 pour la figure 21).

L'application des grandes lois embryogéniques nous a ainsi permis de déterminer le type embryonomique du *Styrax officinalis*, type auquel se rattachent également les Primulacées et les Éricacées. Ces résultats corroborent l'opinion de H. F. Copeland sur les affinités des Styracacées et des Éricacées. Sans vouloir généraliser prématurément ces résultats encore

trop peu étendus, on constate que tous les représentants déjà étudiés des Gamopétales-Hypogynes-Diplostémones appartiennent à la deuxième période de la classification embryogénique.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) K. SCHNARF, *Vergleichende Embryologie der Angiospermen*, Berlin, 1931, p. 165.

(2) H. F. COPELAND, *Amer. J. Bot.*, 25, 1938, p. 771.

(3) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 145.

(4) M. V. S. RAJU, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 36, nº 1, Sect. B, 1952, p. 40.

(5) M. VEILLET-BARTOSZEWSKA, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2363.

(6) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 635.

(7) M. VEILLET-BARTOSZEWSKA, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1952; 246, 1958, p. 824; 248, 1959, p. 720.

(8) M. VEILLET-BARTOSZEWSKA, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 857.

(9) M. VEILLET-BARTOSZEWSKA, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2178.

(10) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 2178.

(*Laboratoire de Botanique générale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Ontogenèse de l'inflorescence du Myosotis des Alpes. Ontogenèse de l'inflorescence primaire.* Note de Mme **Anna Favard**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le « manchon méristématique » homogène provenant de l'intensification de l'activité de l'apex végétatif, donne naissance, par épaississements du corpus, à des bourgeons axillaires inflorescentiels apicaux de plus en plus précoces et à une fleur « terminale ».

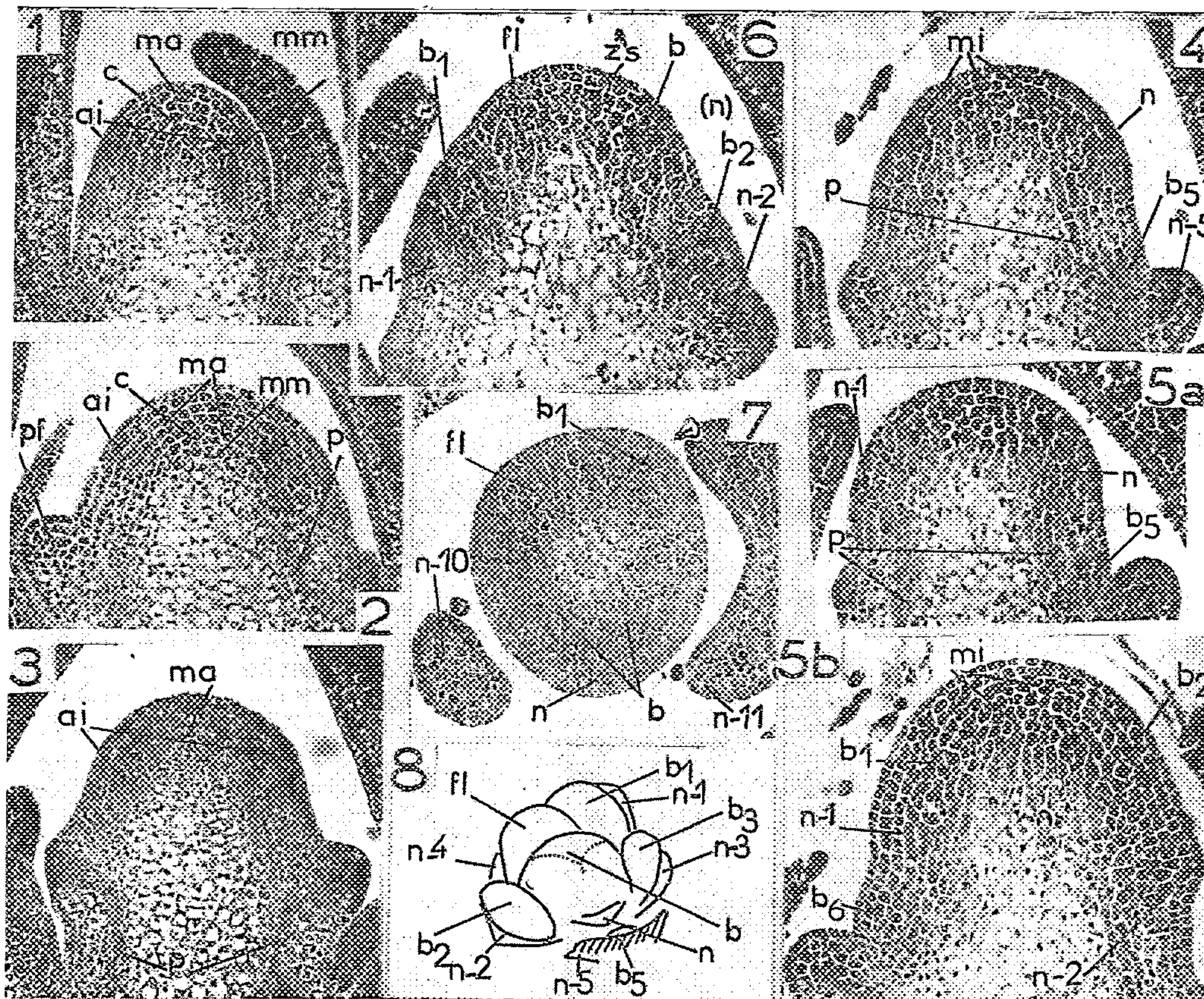
L'inflorescence de *Myosotis* a été interprétée depuis longtemps de manières très différentes. Elle serait constituée, d'après Wydler (1851), d'une grappe ne portant des fleurs que d'un seul côté; tandis que pour les frères Bravais (1837) elle se rangerait parmi les cymes scorpioïdes. Mais aucune étude détaillée du comportement des méristèmes n'est venue illustrer l'une ou l'autre de ces interprétations.

Nous avons étudié l'évolution des méristèmes apicaux de *Myosotis alpestris* cultivé (variété à fleurs bleues) en recherchant la localisation de l'acide ribonucléique (ARN) par la méthode de Brachet. Cette méthode appliquée récemment à de nombreuses plantes, a montré que la coloration la plus intense due à l'ARN correspond aux cellules les plus méristématiques (gros noyaux, gros nucléoles, chondriome fin). Des coupes cytologiques (fixations de Regaud) nous ont permis de vérifier cette identité. Cette méthode nous permet ainsi de reconnaître l'activité de l'apex grâce à sa richesse en ARN, mais également par la densité des mitoses et la grosseur des nucléoles.

1° L'apex végétatif de *Myosotis* présente, au cours de sa croissance, de juin à octobre, des aspects différents, mais comporte toujours une région apicale axiale moins colorée et partant moins active, tandis que la région latérale initiatrice de feuilles se colore plus intensément : c'est l'anneau initial (*fig.* 1 et 2). De nombreux bourgeons axillaires végétatifs, de même aspect, se développent à la base de la rosette. Il n'y en a pas encore à l'aisselle des plus jeunes ébauches foliaires.

2° Au mois d'octobre, l'intensification de l'activité apicale fait subir à l'apex les modifications suivantes : l'anneau initial s'épaissit aux dépens du méristème d'attente et devient plus haut (*fig.* 3). Les bourgeons axillaires se dédifférencient maintenant (coloration plus intense) à l'aisselle des jeunes ébauches et primordiums bractéaux. Les divisions cellulaires se répartissent bientôt dans tout l'apex. Il se colore intensément par la pyronine dénotant une richesse accrue en ARN, et les nucléoles deviennent plus gros. Il s'allonge et prend l'aspect caractéristique de « *manchon méristématique* » *homogène.* C'est le passage à l'état inflorescentiel. Les initiums bractéaux ne sont repérables que par un épaississement local de la deuxième assise tunicale et du corpus, ainsi que par le cordon procambial sous-jacent, de coloration plus intense (*fig.* 4).

3° La genèse des derniers bourgeons axillaires apicaux rappelle d'abord celle des bourgeons inférieurs, mais elle est *de plus en plus précoce* : elle a




Méristèmes apicaux du *Myosotis des Alpes.* Méthode de Brachet.

*Coupes longitudinales axiales ou presque axiales.* — Fig. 1 : Jeune plante en rosette avec corpus *c* actif marquant un certain allongement de la tige en août; méristème d'attente *ma* réduit. — Fig. 2 : Corpus peu actif de la grosse rosette de septembre : *ma* s'étend; anneau initial latéral *ai* peu épais; méristème médullaire *mm* montant très haut; *pf*, primordium foliaire. — Fig. 3 : Début du passage à l'état inflorescentiel en octobre : activation de *ma* à partir de *ai* qui s'épaissit. — Fig. 4 : « Manchon méristématique » homogène *mi* de l'apex inflorescentiel allongé; initium bractéal *n* avec procambium *p*; début du bourgeon axillaire inférieur $b_5$. — Fig. 5 : Formation de bourgeons apicaux accélérés de plus en plus précoces; 5 *a*, différenciation commençante à l'aisselle de $n - 1$; 5 *b*, début du bourgeon $b_1$ axillaire à $n - 1$ : divisions périclines du corpus; bourgeon $b_2$ axillaire à $n - 2$ avec début de shell-zone. — Fig. 6 : Partage de *mi* en initium floral terminal *fl* et bourgeon inflorescentiel supérieur *b*; zone de séparation *zs* plus méristématique vers l'apex qu'à la base; évolution accélérée du bourgeon apical $b_1$ en méristème inflorescentiel homogène; $b_2$ encore avec shell-zone.

*Coupe transversale.* — Fig. 7 : Deux intensifications des divisions du corpus, premier indice de l'individualisation de *fl* et de *b*, mais la prédominance de *fl* va disparaître bientôt.

*Dessin.* — Fig. 8 : Apex inflorescentiel au moment de l'émergence de *fl*. Position des bractées successives ... $n - 5$, $n - 4$, ... $n$, des bourgeons axillaires correspondants ... $b_5$, $b_4$, ... $b$ et de la fleur terminale *fl* rejetée sur le côté.

lieu pour $b_5$ à l'aisselle du primordium $n-5$ (*fig.* 4); pour l'avant-dernier $b_1$ quand l'initium $n-1$ émerge à peine de l'apex (*fig.* 5). Naissant plus tôt à l'aisselle de la bractée, donc à partir de cellules dont le caractère méristématique s'accentue, ces bourgeons ont *un développement de plus en plus accéléré.* Leur dédifférenciation résulte alors d'une intensification des divisions du corpus et ils se transforment rapidement en méristème inflorescentiel homogène (*fig.* 6). En dernier lieu, on voit naître simultanément, par des divisions périclines du corpus, l'initium de la fleur terminale *fl*, dépourvue de bractée et l'initium du bourgeon *b* à l'aisselle du dernier initium bractéal *n* (*fig.* 8). La croissance de *b* devient rapidement prépondérante (nucléoles plus gros, coloration plus intense), alors qu'elle l'était d'abord pour *fl*. La zone de séparation *zs* ne comprend guère que des divisions anticlines (*fig.* 6). Le jeune primordium floral *fl*, bien que terminal, n'occupe pas tout à fait une position axiale (*fig.* 6). Le développement des différents bourgeons axillaires sur les flancs de l'apex inflorescentiel primaire et surtout celui du dernier, *b*, déporte *fl* vers l'espace disponible au-dessus de $n-4$ (*fig.* 8), de même qu'un primordium foliaire surgi très près de l'axe végétatif fait osciller l'apex du côté opposé.

*En conclusion*, chez *Myosotis alpestris*, l'accélération progressive de la formation des bourgeons axillaires apicaux aboutit à la genèse de bourgeons apicaux supérieurs entamant l'axe primaire de plus en plus près du sommet et rejetant le méristème floral terminal sur le côté.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution annuelle des substances inhibitrices acides des bourgeons de* Quercus pedunculata *Ehrh.* Note (*) de Mlle **Suzanne Allary**, présentée par M. Raoul Combes.

Chez le Chêne, une reprise de croissance après une levée de dormance naturelle ou artificielle, en quelque époque de l'année qu'elle ait lieu, est précédée par une disparition des inhibiteurs acides localisés sur les chromatogrammes aux $R_f$ 0,6 à 0,8. Cette disparition est si passagère qu'elle échapperait à un observateur qui étudierait les seuls bourgeons en voie d'épanouissement.

Dans une Note précédente (1) j'ai montré que la levée de dormance des bourgeons de chêne (*Quercus pedunculata* Ehrh.), sous l'action de l'éthylène chlorhydrine, se traduit par la disparition de substances inhibitrices acides séparables par chromatographie sur papier et se localisant entre $R_f$ 0,6 et 0,8. J'ai montré aussi l'intérêt d'un fractionnement des extraits en substances acides et neutres, car c'est dans la fraction acide que la disparition est totale. La fraction neutre contient, en effet, des inhibiteurs qui ne semblent pas liés aussi étroitement avec la dormance.

Cette Note a pour but de préciser le lien existant, dans les conditions naturelles, entre une reprise de la croissance des bourgeons et ces inhibiteurs acides. Les travaux de Hemberg (2), puis ceux de Wareing (3), dont les conclusions ne sont d'ailleurs pas admises par tous (4), (5), tendent à prouver qu'à la fin de l'hiver la levée de dormance des bourgeons du frêne, du hêtre, du sycomore, coïncide avec leur diminution ou leur disparition. Mais ils ne précisent pas si cette disparition est durable ni de combien elle précède le début de la croissance.

Nos recherches permettent de répondre à ces questions avec d'autant plus de précision que de janvier à septembre les bourgeons de chêne passent par au moins deux périodes de repos séparées par deux périodes d'activité : ils éclosent en avril, s'arrêtent de croître en mai, passent par un stade de repos jusqu'à la fin de juin, puis reprennent leur croissance (pousses de la Saint-Jean) jusqu'en août.

Nous allons montrer que la reprise de végétation en juin comme en avril est liée à la disparition des inhibiteurs acides définis ci-dessus. Les rameaux étudiés ont été collectés à la Pépinière près de Clermont-Ferrand dans une même population de chênes. Les techniques d'extraction, de fractionnement, de chromatographie sont les mêmes que celles décrites précédemment (1). Les résultats ont été les suivants :

1° Quelques semaines avant le début du gonflement des bourgeons, l'extrait acide est encore très riche en inhibiteurs au $R_f$ habituel.

2° *Lorsque les bourgeons commencent à gonfler* (augmentation de longueur de 1 mm au plus) *ces inhibiteurs diminuent, puis disparaissent totale-*

*ment* (*fig.* 1 A). Ce stade est *très fugace* : lorsque les bourgeons montrent une première pointe verte ils réapparaissent et les quantités décelées sont aussi importantes que celles observées en hiver (*fig.* 1 B).

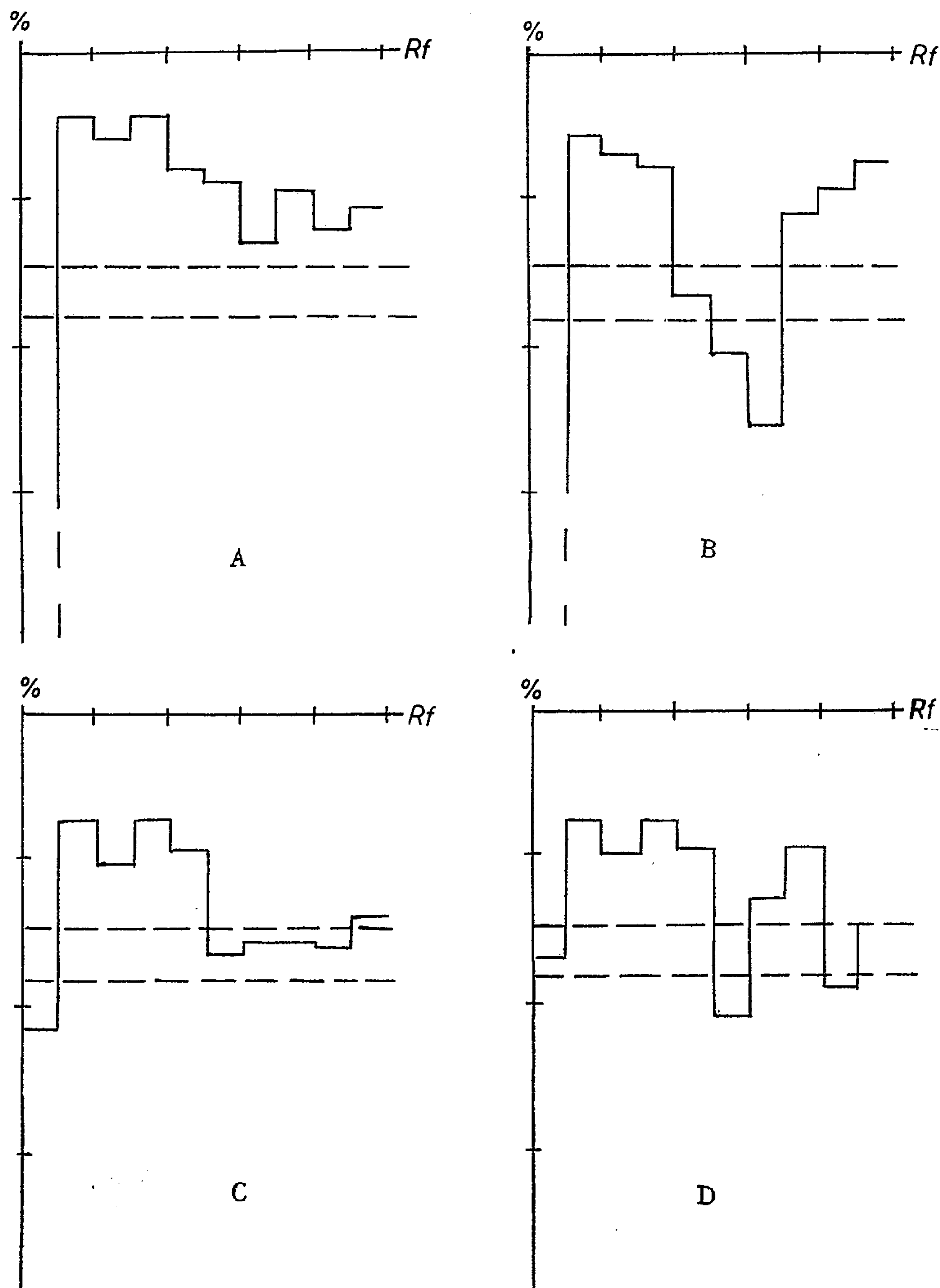



Fig. 1. — Substances de croissance des bourgeons de *Quercus pedunculata* Ehrh., après extraction à l'éther, chromatographie sur papier et dosage à l'aide de segments de coléoptiles de Blé.

En abscisse : valeurs du $R_f$; en ordonnée : longueur des segments des coléoptiles exprimés en pour-cent par rapport aux témoins.

3° Cet état demeure inchangé durant toute la première période de croissance de la jeune pousse; celle-ci évolue donc malgré la présence des substances inhibitrices. L'arrêt de la croissance n'est d'ailleurs, de ce point de vue, marqué par aucun changement.

4° Au contraire, quelques jours avant la reprise de croissance de la Saint-Jean, lorsqu'à l'aisselle des feuilles supérieures les bourgeons subissent un gonflement à peine perceptible, *nous retrouvons la brusque disparition des inhibiteurs* (*fig.* 1 C). Cette observation montre bien l'importance du lien entre leur disparition et la reprise de croissance. *Cet état n'est pas plus durable qu'au début du printemps :* avant que les pousses de la Saint-Jean aient épanoui leurs premières feuilles, les inhibiteurs sont à nouveau présents (*fig.* 1 D). Les chromatogrammes demeureront à peu près identiques jusqu'au printemps suivant. Nous avons enfin pu montrer que la période de repos qui précède la croissance des pousses de la Saint-Jean est bien une dormance comparable à celle de l'hiver car elle peut être levée par la gibbérelline ou l'éthylène chlorhydrine.

Il est donc certain que la variation des substances inhibitrices acides des bourgeons de chêne a une signification biologique mais il semble que *leur disparition coïncide plutôt avec une reprise de croissance qu'avec une sortie de dormance.* Les deux phénomènes sont en effet souvent séparés dans le temps : c'est ainsi que des rameaux de chêne rentrés en mars au laboratoire développent leurs bourgeons sans traitement spécial; et cependant le jour de leur récolte, dans la nature, ils contiennent beaucoup d'inhibiteurs.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) S. ALLARY, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1557.
(2) T. HEMBERG, *Physiol. Plantarum*, 1, 1949, p. 87.
(3) P. F. WAREING et I. D. J. PHILLIPS, *J. Exp. Bot.*, 9, 1958, p. 350.
(4) M. L. BUCH et O. SMITH, *Physiol. Plantarum*, 12, 1959, p. 706.
(5) W. G. BURTON, *Physiol. Plantarum*, 9, 1956, p. 567.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comparaison des acides organiques des feuilles, racines et nodosités de la féverole* (Vicia faba *L.* minor). Note (*) de M. **Yves Coïc** et M<sup>me</sup> **Christiane Lesaint**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La teneur en acides organiques (salifiés et non salifiés) des végétaux est, en général, élevée, en raison de l'existence, dans les cellules végétales, d'une grosse vacuole où s'accumulent des substances minérales et organiques. Dans cette Note, nous comparons les acides organiques (salifiés et non salifiés) des feuilles, racines et nodosités de la féverole (*Vicia faba* L. *minor*), normalement alimentée, le prélèvement ayant eu lieu avant floraison.

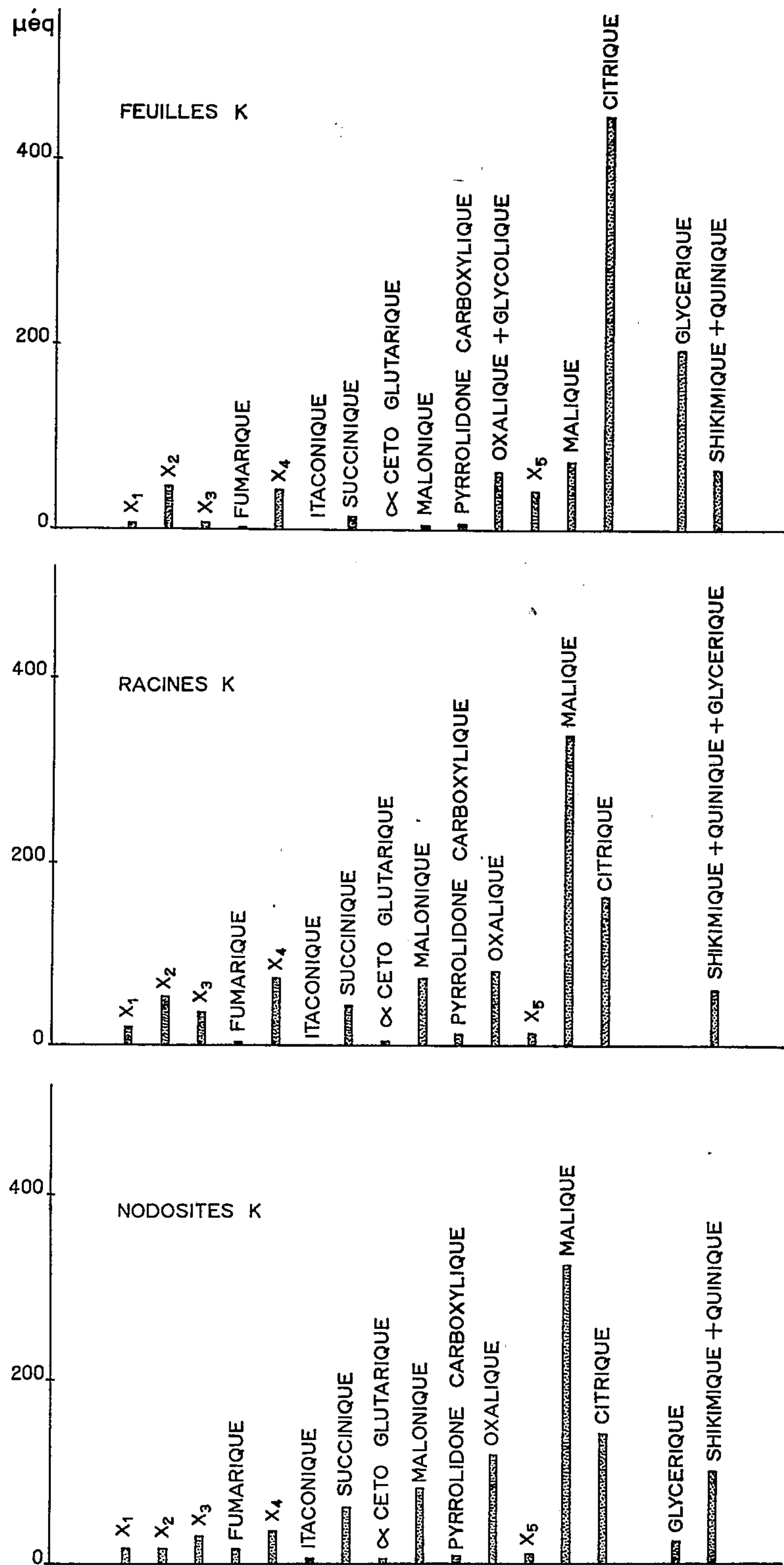
Nous avons utilisé les procédés de fixation, extraction et analyse décrits par L. Roux et Mme C. Lesaint [1]. En conséquence, nous n'étudions pas les acides volatils et cétoniques. Par contre, l'utilisation de deux techniques : chromatographie sur gel de silice et chromatographie sur Dowex 1 nous permet d'avoir quantitativement une carte assez étendue d'acides organiques (salifiés ou non salifiés) jouant un rôle important en Physiologie végétale.

Le tableau ci-dessous nous montre que la proportion des acides organiques (salifiés ou non) parmi les acides totaux extraits (minéraux et organiques, salifiés ou non) et la teneur en acides organiques, sont beaucoup plus élevées dans les feuilles que dans les racines et nodosités.

| | | | Acidité organique. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | % de matière | | |
| | Matière sèche (% de matière fraîche). | Acidité totale (% de matière fraîche) (méquiv). | fraîche (méquiv). | sèche (méquiv). | % de l'acidité totale. |
| Feuilles | 10,4 | 24 | 13,6 | 130 | 57 |
| Racines | 8,4 | 10 | 3,2 | 38 | 32 |
| Nodosités | 17,2 | 13,3 | 5,2 | 30 | 39 |

Les graphiques I, II et III donnent la répartition des divers acides organiques dans 1 méquiv d'acides organiques totaux extraits.

Certains acides organiques, lorsqu'ils sont en très petite quantité, passent parfois en mélange avec d'autres acides et sont décelés par chromatographie sur papier de la fraction : l'acide glycolique seulement trouvé, en très petite quantité, dans les feuilles passe avec l'acide oxalique; de même l'acide aconitique des feuilles élué en même temps que l'acide malonique. L'acide glycérique en très petite quantité dans les racines passe avec le mélange acide quinique + acide shikimique.




Répartition des acides organiques dans 1 méquiv d'acides organiques totaux.
(3 *Graphiques*).

*Comparaison feuilles-racines.* — Si les acides organiques trouvés dans les feuilles et les racines sont les mêmes, leurs proportions sont fort différentes dans les deux organes :

1° Dans les feuilles il y a une proportion très forte d'acide citrique et relativement faible d'acide malique. C'est l'inverse pour les racines, et le rapport méquiv acide citrique/méquiv acide malique passe de 6 à 0,5 des feuilles aux racines;

2° L'acide glycérique est en proportion (et quantité) très grande dans les feuilles (seconde place quantitativement), alors qu'il est en proportion insignifiante dans les racines;

3° L'acide malonique est en proportion faible dans les feuilles et très forte dans les racines;

4° L'acide succinique est en *proportion* beaucoup plus petite dans les feuilles que dans les racines, mais la *teneur* en acide succinique des feuilles est néanmoins plus grande que celle des racines.

Les proportions (forte) d'acide oxalique et (faible) d'acide fumarique sont approximativement les mêmes. La somme acide quinique + acide shikimique occupe une place relativement importante dans les feuilles et aussi dans les racines.

*Comparaison racines-nodosités.* — Il est frappant de voir la similitude de composition de la fraction « acides organiques » des racines et nodosités, ce qui ne saurait étonner en raison de l'origine anatomique des nodosités.

Toutefois, il existe de petites différences remarquables : un acide rencontré peu souvent chez les végétaux apparaît dans les nodosités : l'*acide itaconique.* Dans les nodosités, l'acide glycérique est en proportion plus élevée ainsi que les acides fumarique, succinique et oxalique.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) L. Roux et Mme C. Lesaint, *Ann. Physiol. vég., I. N. R. A.*, n° 1, 1959, p. 83-91.

(*Station Centrale de Physiologie végétale, Centre National de Recherches agronomiques, Versailles.*)

ANTHROPOLOGIE. — *Mise en évidence du processus de compensation des diamètres crâniens de longueur* (L), *largeur* (*l*) *et hauteur* (H) *dans l'espèce humaine* Note de Mme **Jeanne Leschi**, présentée par M. Léon Binet.

Dans des articles précédents nous avons montré que les indices crâniens ne s'établissaient pas suivant la variation d'un seul des diamètres ([1]), ([2]), la forme du crâne semblant suivre, indépendamment de la capacité, caractère plus stable, un processus de compensation dans l'établissement des indices. Nous avons aussi montré ([3]) que le coefficient de variation du module, somme des trois diamètres, était deux fois moindre que celui de chacun de ces derniers, ce fait montrant entre ceux-ci des variations relatives compensatrices. Il nous a paru intéressant de préciser ces résultats en reprenant l'ensemble de nos séries raciales, diverses dans la forme et la capacité du crâne.

Nous essayons ici sur nos 38 groupes raciaux d'éliminer le facteur général de croissance qui fait que naturellement les diamètres crâniens sont liés entre eux de façon positive puisque liés à la capacité qui croît par leur augmentation à eux et non l'inverse, et, nous essayons de montrer, sans tenir compte des indices crâniens de façon explicite, qu'il existe, entre les diamètres, un jeu de variations relatives dont les indices ne sont, suivant les groupes, qu'une expression particulière. Les indices dépendent de ces variations et non l'inverse : les formes crâniennes dans leur diversité ne sont que le signe de processus variés de croissance et non des rapports abstraits.

Nous avons calculé par rapport au module, assimilé à la capacité comme grandeur et pris comme constante, le pourcentage de la valeur de chacun des diamètres. Ces pourcentages sont de ce fait comparables en valeur absolue. Dans ce cas, si une variable change, la somme des deux autres change en sens inverse, mais, indépendamment de ce fait purement mathématique, les diamètres pris deux à deux ont des variations relatives particulières suivant les cas. Nous avons simplement, pour chaque couple de variables, calculé le coefficient de Bravais-Pearson. Nous obtenons les résultats suivants :

$$rL/l = -0{,}811,$$
$$rH/l = -0{,}328,$$
$$rL/H = +0{,}192.$$

Nous voyons que ces variations ne sont pas comparables et que si elles sont indépendantes de la capacité, elles ne sont pas non plus la conséquence d'un rapport. Nous voyons s'affirmer les variations inverses longueur-largeur, se préciser les variations inverses hauteur-largeur alors que la longueur et la hauteur sont liées de façon insignifiante. Ces deux diamètres

jouent comme si une augmentation de largeur entraînait leur variation de façon parallèle mais cette variation inverse par rapport à la largeur est, comme le montrent les coefficients, plus grande pour la longueur que pour la largeur, ce qui traduit une certaine différence dans le comportement de ces deux diamètres à l'intérieur de l'ensemble des variations.

Ces résultats nous paraissent préciser les conclusions auxquelles nous étions arrivés en classant divers groupes raciaux suivant indices et capacité crânienne et en analysant le jeu des indices. Non seulement volume et forme ne sont pas liés, mais encore, à l'intérieur du caractère capacité, relativement stable, et par là de première importance, voyons, de façon pour ainsi dire absolument relative, des variations de diamètres qui ne sont liés qu'au processus de compensation lui-même.

(1) *L'Anthropologie*, 55, nos 5-6, 1951, p. 445-462.
(2) *L'Anthropologie*, 58, nos 1-2, 1954, p. 29-61.
(3) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1447.

ZOOLOGIE. — *L'évolution larvaire du cnidome chez* Actinia equina *L.* Note (*) de Mlle **Josette Bonnenfant**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'évolution larvaire du cnidome n'a pas fait jusqu'ici l'objet de recherches méthodiques et complètes. J'ai pu l'observer, de la planula jusqu'à l'adulte, chez la variété vivipare de l'Actinie *Actinia equina*.

Chez la jeune planula encore dépourvue de bouche apparaissent les « bâtonnets » signalés par R. Weill (1934), puis les basitriches. Dès l'ouverture de la bouche et la formation des deux premières cloisons apparaissent les spirocystes, les atriches caractéristiques des entéroïdes et les mastigophores microbasiques. Les atriches caractéristiques des acrorrhages n'apparaissent que beaucoup plus tard, en même temps que les acrorrhages eux-mêmes, au stade à 74 tentacules. Dès leur apparition tous les nématocystes sont structuralement semblables à ceux de l'adulte, mais plus petits, la différence de longueur étant de 5 à 10 μ.

La taille de tous les nématocystes augmente très rapidement depuis leur apparition chez la planula jusqu'à la larve pourvue de 14 tentacules; elle s'accroît ensuite de manière continue, mais plus lente jusqu'à l'adulte. Le diagramme (*fig.* 1) résume, à titre d'exemple, la fréquence des longueurs mesurées sur les mastigophores microbasiques à deux stades de la planula ($P_3$ et $P_2$) et chez l'Actinie pourvue respectivement de 8, 14, 26, 48, 74, 96 et 192 tentacules.

Les basitriches évoluent différemment selon l'organe qui les renferme, leur croissance est plus considérable dans les tentacules que dans la paroi du corps, la sole pédieuse et les entéroïdes.

J'ai essayé d'élucider la signification du dimorphisme des deux catégories d'atriches, l'une se localisant très tôt dans les entéroïdes, l'autre propre aux acrorrhages.

Au moment où les acrorrhages commencent à se différencier, leur ectoderme ne renferme que des spirocystes, des bâtonnets et des basitriches, tous de taille remarquablement réduite et rappelant les caractères larvaires. Un peu plus tard seulement apparaissent les premiers atriches caractéristiques, avec une taille encore inférieure à celle qu'ils présentent chez l'adulte. Se développent-ils sur place, ou représentent-ils des éléments immigrés des entéroïdes et poursuivant leur croissance ?

Deux arguments militent en faveur de la deuxième interprétation :

1° seules les espèces pourvues d'acrorrhages semblent posséder des atriches dans leurs entéroïdes; je les ai, en effet, retrouvés dans les entéroïdes de *Anemonia sulcata*, *Anthopleura ballii* et *Anthopleura crassa*;

2° chez *Anemonia sulcata* et *Anthopleura ballii*, tout comme chez *Actinia equina*, les atriches sont plus petits dans les entéroïdes que dans les acrorrhages.

Par contre, chez *Anthopleura crassa*, la relation de taille s'est révélée être inverse, les atriches des entéroïdes étant plus grands que ceux des acrorrhages.

Il est extrêmement probable qu'il existe une corrélation entre la présence simultanée, chez certaines Actinies, d'atriches dans les entéroïdes et dans les acrorrhages. Il est possible que cette corrélation soit significative, chez certaines espèces, d'une migration de ces nématocystes des premiers de ces organes vers les seconds. Il ne semble cependant pas que cette migration puisse constituer un phénomène général.

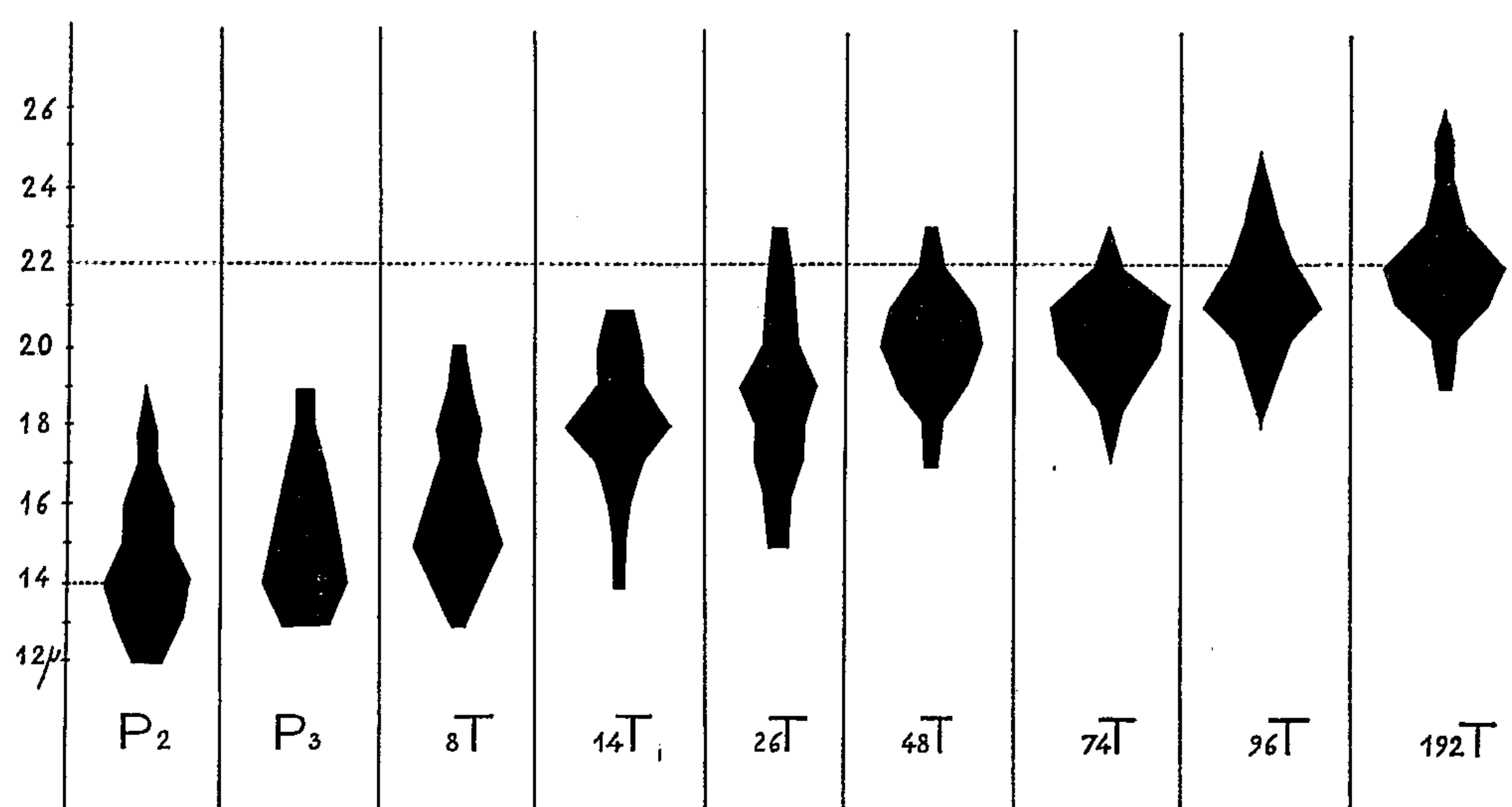



Fig. 1. — Variation de la courbe de fréquence des longueurs. des mastigophores microbasiques, de la planula jusqu'à l'adulte

Le déplacement de la moyenne dans les courbes de fréquence de taille des nématocystes, durant l'ontogénèse de l'Actinie, peut correspondre soit à la croissance continue de nématocystes contemporains et d'emblée fonctionnels, soit à des poussées cnidogénétiques successives produisant chacune des nématocystes de plus en plus grands. L'analyse de la cnidogenèse, de sa localisation et de ses voies de migration permettra de choisir entre les deux termes, d'ailleurs non incompatibles, de cette alternative.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

ENTOMOLOGIE. — *Relations entre l'installation des Coléoptères* Scolytidæ *et la teneur des conifères en glucides solubles et en acides organiques hydrosolubles libres.* Note (*) de MM. **Constantin Chararas**, **Robert Desveaux** et Mme **Madeleine Kogane-Charles**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Étudiant le processus de l'attaque des conifères par les *Scolytidæ*, nous avons déjà exposé dans une précédente Communication comment les variations de la pression osmotique corticale permettent d'expliquer l'installation des insectes sur les arbres physiologiquement déficients ([1]). En relation étroite avec ces perturbations physiologiques, nous avons découvert que les arbres attaqués présentent également d'importantes modifications biochimiques dont nous nous sommes attachés à préciser la nature et l'importance.

Dans ce but, nous avons effectué une première étude sommaire de la composition du liquide cellulaire et extracellulaire, extrait de l'écorce par pression de 220 atm. La teneur en matières sèches a été mesurée d'après l'indice de réfraction du liquide cortical. Les sucres ont été dosés par la méthode de G. Bertrand, avant et après hydrolyse, et leur nature a été déterminée par chromatographie sur papier. Enfin, les acides organiques hydrosolubles libres ainsi que les acides aminés ont été séparés sur résines échangeuses d'ions pour être examinés également par chromatographie sur papier.

Cette étude repose sur l'analyse comparée de toute une gamme de sujets très vigoureux, souffreteux ou en voie de dépérissement avancé, parmi lesquels nous retiendrons ici les cinq échantillons les plus représentatifs, dont le tableau I résume les principales caractéristiques.

Indiquons, en outre, que dans ces conditions, il ne nous a jamais été possible d'obtenir, par voie d'infection expérimentale, l'installation immédiate d'*Ips typographus* L. sur l'échantillon n° 1. La toute première attaque n'a eu lieu qu'au bout de six jours, après une chute sensible de la pression osmotique (7,18 atm); mais même alors l'arbre n'autorisait encore la pénétration d'aucun insecte secondaire comme les *Dryocœtes* ou les *Hylurgops*.

Le second échantillon n'appelle pas de commentaire particulier, mais en ce qui concerne l'échantillon n° 4, il faut signaler la présence simultanée d'*Ips sexdentatus* Boern. (espèce primaire) et d'*Ips acuminatus* Gyll. (insecte secondaire). Le phénomène est exceptionnel car les *Scolytidæ* primaires abandonnent habituellement le biotope avant l'arrivée des insectes secondaires; dans le cas présent, il s'explique par un déséquilibre physiologique intermédiaire, également propice à l'installation de toutes les espèces.

TABLEAU I.

| N° des échantillons. | Caractéristiques des échantillons. | Pression osmotique (atm). | Matières sèches (%). | Dosage volumétrique des sucres. Sucres réducteurs exprimés en grammes de glucose pour 100 ml. | Sucres non réducteurs exprimés en grammes de saccharose pour 100 ml. | Sucres totaux en grammes pour 100 ml. | Nature des sucres révélés par chromatographie sur papier. | Acides organiques libres hydrosolubles exprimés en millilitres d'acide normal pour 100 ml. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1... | Écorce de *Picea excelsa* très vigoureux, non attaqué à l'origine | 9,27 | 20 | 6,3 | 1,38 | 7,68 | Stachyose Raffinose Saccharose Glucose Fructose Arabinose | 9,01 |
| 2... | Écorce de *Picea excelsa* très attaqué par *Hylurgops* et les *Dryocœtes* (espèces secondaires) après abandon du biotope par *Ips typographus* L. (espèce primaire) | 2,41 | 2 | 0,52 | Traces indosables | 0,52 | Traces de raffinose Arabinose | 0,62 |
| 3... | Écorce de *Pinus sylvestris* très vigoureux, sans aucune attaque | 9,71 | 15,5 | 4,9 | 1,76 | 6,66 | Stachyose (traces) Raffinose (traces) Saccharose Glucose Fructose | Non dosés |
| 4... | Écorce de *Pinus sylvestris* apparement sain, mais dans un peuplement incendié | 5,54 | 8 | 2,5 | 0,14 | 2,64 | Saccharose Glucose Fructose | 3,2 |
| 5... | Écorce de *Pinus sylvestris* dominé et dépérissant. Début d'attaque par *Ips sexdentatus* Boern. et *Ips acuminatus* Gyll. | 5,06 | 9 | 2,45 | 0,28 | 2,73 | Saccharose Glucose Fructose Arabinose Xylose (traces) | Non dosés |

Avec le troisième échantillon, et bien qu'il s'agisse d'une essence différente, on retrouve un exemple tout à fait comparable au premier (*Picea excelsa*), puisque l'infection expérimentale avec *Ips sexdentatus* Boern. n'a réussi que huit jours après le premier examen.

Quant à l'échantillon n° 5, il suffit de remarquer qu'il se comporte très exactement comme l'échantillon n° 4.

Ceci précisé, l'examen des cinq échantillons autorise les conclusions suivantes :

1. Les variations de pression osmotique s'accompagnent de modifications parallèles des quantités de matières sèches, de glucides et d'acides organiques hydrosolubles.

2. Ces modifications ne tiennent pas à l'essence considérée, mais bien à l'état physiologique de l'arbre en cause.

3. De l'arbre non attaqué à l'arbre attaqué la proportion de matières sèches diminue considérablement, avec 20 % dans le premier cas, contre 2 % seulement dans le second cas.

4. La proportion de glucides solubles apparaît étroitement liée à la nutrition des *Scolytidæ* puisque sur l'échantillon n° 1 (forte pression osmotique et teneur élevée en glucides solubles) la période de maturation d'*Ips typographus* L. n'a duré que 5 jours contre 23 jours sur l'échantillon n° 2.

Les exigences des différentes espèces restent d'ailleurs très différentes dans ce domaine et l'on constate que l'échantillon n° 2 n'est plus propice à une nouvelle installation d'*Ips typographus* L., bien que l'épicéa constitue l'essence de prédilection de cet insecte. Le même échantillon répond, au contraire, parfaitement aux besoins des espèces secondaires qui se contentent d'un taux de glucides très inférieur, compensé par une nutrition prolongée. Nous nous réservons d'ailleurs de revenir sur ce point dans un travail ultérieur.

5. De même, les acides organiques libres, hydrosolubles, n'existent plus qu'en faible quantité dans l'arbre attaqué (rapport 0,62/9,01, soit presque exactement 7 %). Il s'agit essentiellement des acides succinique, malique, citrique, quinique, shikimique et de l'acide formique déjà signalé par certains auteurs.

6. Enfin, si les glucides et les acides accusent de très importantes variations, les acides aminés se retrouvent en quantités comparables dans tous les échantillons étudiés. On peut noter ici la présence de glycocolle, de valine, de leucine, de sérine, d'acide glutamique, d'arginine, de phénylalanine et d'histidine, ainsi que l'existence probable de proline.

Nous en concluons en définitive que la teneur de l'écorce en glucides solubles doit constituer un facteur capital pour la nutrition et, plus généralement, l'évolution des *Scolytidæ*.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1407.

(*Laboratoire de Zoologie et Laboratoire de Chimie biologique, Institut National Agronomique.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action morphogène de l'extrait de cerveau sur la peau de l'embryon de Poulet cultivée* in vitro. Note (*) de M. **Philippe Sengel**, présentée par M. Robert Courrier.

L'extrait de cerveau d'embryon de Poulet contient un facteur capable de déclencher la différenciation des germes plumaires dans la peau indifférenciée de l'embryon de Poulet cultivée *in vitro*.

Avant 6 jours d'incubation, la peau dorsale de l'embryon de Poulet est plate et indifférenciée. Au cours du 7$^e$ jour, apparaissent dans le derme les premières ébauches plumaires qui donneront naissance aux germes plumaires ([1]).

Lorsqu'elle est explantée à l'état indifférencié, à 6 jours, sur le milieu « standard » de Ét. Wolff et K. Haffen ([2]), la peau n'est guère capable de franchir *in vitro* le seuil de sa différenciation. Sur ce milieu, à base d'extrait d'embryons de Poulet de 9 jours, certains explants restent indifférenciés, l'épiderme s'étrécissant considérablement dès le premier jour de culture; d'autres se couvrent de quelques germes plumaires peu nombreux dont la croissance s'arrête par la suite ([1]).

Des expériences antérieures ([1]) ont montré qu'un fragment de tube neural d'embryon de Poulet, associé à la peau *in vitro*, a le pouvoir de déclencher la différenciation d'un grand nombre de germes plumaires dans l'explant de peau au contact duquel il est cultivé. Le tube neural conserve ses propriétés morphogènes après avoir été tué à la chaleur (80° C).

Les expériences rapportées ici montrent qu'on retrouve cette activité différenciatrice dans l'extrait aqueux de cerveau d'embryon de Poulet.

L'extrait est préparé par broyage de cerveaux d'embryons de 9 jours d'incubation en la présence de deux fois leur poids d'eau. Les débris cellulaires sont éliminés par centrifugation (15 000 g). Le surnageant constitue l'extrait de cerveau qui remplace l'extrait d'embryons entiers dans la composition des milieux de culture. Des témoins controlatéraux sont cultivés sur le milieu « standard ».

*Résultats.* — Les fragments de peau de 6 jours cultivés sur le milieu contenant l'extrait de cerveau commencent leur différenciation après 48 h de culture. Les ébauches plumaires d'abord, les germes plumaires ensuite apparaissent en grand nombre au cours du 3$^e$ et du 4$^e$ jour. Les germes plumaires continuent à s'allonger jusqu'à la fin de la culture (10 jours). Les explants comptent alors entre 20 et 40 germes plumaires dont les plus longs dépassent quelquefois 1 mm. L'examen histologique révèle une bonne différenciation de l'épiderme, au niveau duquel les crêtes barbaires se sont individualisées. Sur le milieu standard témoin, les germes plumaires, lorsqu'il s'en forme, n'atteignent jamais cette étape avancée du développement épidermique. Les quelques germes plumaires qui s'indivi-

dualisent restent courts et globuleux; leur longueur n'excède pas 0,4 mm.

L'extrait de cerveau, comme le tube neural, contient donc un facteur qui induit dans la peau indifférenciée la formation des germes plumaires et permet à ceux-ci de poursuivre *in vitro* leur évolution normale.

Peut-on bouillir l'extrait de cerveau sans détruire son action morphogène ? Soumis pendant 10 mn à la température de 100° C, l'extrait forme un abondant précipité blanchâtre, qu'on remet en suspension en le broyant dans le liquide même où il s'est formé. Cette suspension a conservé tout son pouvoir sur la différenciation de la peau. Les germes plumaires se différencient aussi bien et aussi nombreux que sur le milieu contenant l'extrait non bouilli.

Après extraction des graisses à l'éther, on retrouve l'activité morphogène inchangée dans le résidu aqueux.

*En conclusion*, l'extrait aqueux de cerveau embryonnaire de Poulet contient une ou plusieurs substances, thermostables (100° C) et insolubles dans l'éther, capables de déclencher dans le derme de la peau indifférenciée de 6 jours d'incubation la formation des ébauches plumaires. Sous l'influence de ce facteur morphogène, la peau cultivée *in vitro* édifie ses germes plumaires et accomplit ainsi sa destinée normale hors de l'organisme dont elle provient.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) P. SENGEL, *Ann. des Sc. nat. Zool.*, 20, 1958, p. 431-514.

(2) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396 et *Texas Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Inversion du phénotype sexuel (féminisation) chez* Triturus helveticus *Raz. et* Triturus alpestris *Laur., à la suite d'un traitement gynogène par le benzoate d'œstradiol administré pendant la vie larvaire.* Note (*) de MM. **Louis Gallien** et **Alain Collenot**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez *Triturus helveticus* et *Triturus alpestris* le benzoate d'œstradiol administré pendant la vie larvaire exerce une action gynogène entraînant l'inversion du phénotype sexuel de la gonade des mâles génétiques. Cependant chez *T. alpestris* il reste un faible nombre de mâles ou d'intersexués. Les canaux de Müller sont inhibés et la néphrogenèse altérée.

Au cours des études comparatives entreprises pour analyser les actions des hormones stéroïdes sexuelles sur la différenciation sexuelle des Amphibiens, nous avons éprouvé pour le vaste genre *Triturus*, deux espèces dont il est facile d'obtenir au laboratoire des pontes abondantes, *T. helveticus* Raz. et *T. alpestris* Laur. Les résultats obtenus se rapportent à l'hormone femelle, le benzoate d'œstradiol, administrée sous forme de solution hydroalcoolique, additionnée à l'eau des bacs. Les effets du propionate de testostérone seront exposés ultérieurement.

Triturus helveticus. — *Protocole expérimental* (série 57-DK 1). — Concentration de l'hormone ♀ : 500 μg/1 l. L'hormone et l'eau des bacs d'élevage sont renouvelées par périodes de 48 h. Densité des élevages : 10 animaux par litre d'eau. Durée moyenne de la vie larvaire : 80 jours. Début de l'expérience : stade 43 (table de Gallien-Bidaud) ([1]), soit à 20 jours, la taille des larves atteint sensiblement 10 mm. Les animaux sont au début de leur vie larvaire active et commencent à se nourrir. Proportion du sexe des témoins à la métamorphose : 5 ♀♀ : 10 ♂♂.

*Résultats :*

| Nombre d'animaux éprouvés. | Mortalité. | Survivants. | Nombre d'animaux autopsiés à la métamorphose. | |
|---|---|---|---|---|
| 50 | 12 | 38 | 38 | |
| | | | ♀♀ | ♂♂ |
| | | | 38 | 0 |

Cette espèce est extrêmement difficile à élever après la métamorphose, lorsque les jeunes mènent une vie terrestre, aussi toutes les autopsies ont-elles été faites à la métamorphose.

Triturus alpestris. — *Protocole expérimental.* — Hormone et eau des bacs d'élevage sont renouvelées par périodes de 48 h. Densité des élevages : 10 animaux par litre d'eau. Durée moyenne de la vie larvaire : 110 jours. Début de l'expérience : stade 3 doigts au membre antérieur, lon-

gueur 10 mm à l'âge de 20 à 25 jours soit au début de la vie active (il n'existe pas de table établie à cet âge pour l'espèce) et de la prise de nourriture. La gonade est au stade de la crête génitale, donc largement avant la différenciation du sexe. Proportion du sexe des témoins à la métamorphose : 21 ♀♀ : 16 ♂♂.

Série $DK_1$ : Concentration de l'hormone ♀ : 500 $\mu$g/1 l.

Série $DK_3$ : Concentration de l'hormone ♀ : 50 $\mu$g/1 l.

*Résultats.* — Une partie des animaux a été autopsiée à la métamorphose, 15 animaux ont été élevés jusqu'à 30 mois.

| Série. | Nombre d'animaux éprouvés. | Mortalité. | Survivants à la métamorphose. | Nombre d'animaux autopsiés à la métamorphose. | Nombre d'animaux mis en élevage à la métamorphose. |
|---|---|---|---|---|---|
| $DK_1$ ......... | 45 | 11 | 34 | 25 | 9 |
| | | | | ♀♀ 19 ; ⚥⚥ 2 ; ♂♂ 4 | |
| $DK_3$ ......... | 50 | 15 | 35 | 29 | 6 |
| | | | | ♀♀ 21 ; ⚥⚥ 2 ; ♂♂ 6 | |

Les 15 animaux mis en élevage, devenus adultes présentaient les caractères sexuels secondaires (cloaque) de femelles. A 15 mois nous avons tenté de les accoupler individuellement avec des mâles standard. Aucune ponte ne fut obtenue. A l'autopsie des 12 animaux survivants à 30 mois, il a été constaté que la plupart ne possédaient pas de canaux de Müller. Quelques-uns après deux ans commencèrent à présenter des caractères sexuels mâles. L'autopsie a permis de vérifier qu'il s'agissait d'individus intersexués ou de mâles à gonades plus ou moins atypiques. Au total nous avons obtenu pour les 12 individus étudiés : 7 ♀♀, 3 ⚥⚥, 2 ♂♂.

*Observations.* — Deux observations doivent être mentionnées pour les deux espèces. Les canaux de Müller sont souvent inhibés totalement ou partiellement. Le mésonéphros est profondément altéré, ce qui traduit une action pathogène de l'hormone femelle sur la néphrogenèse.

*En conclusion*, chez *Triturus helveticus* et *Triturus alpestris* le benzoate d'œstradiol administré pendant la vie larvaire exerce une action gynogène entraînant l'inversion du phénotype sexuel de la gonade des mâles génétiques. Cependant chez *T. alpestris* il reste un faible nombre de mâles ou d'intersexués. Les canaux de Müller sont inhibés et la néphrogenèse altérée.

Les résultats obtenus avec l'hormone femelle chez *Triturus* sont qualitativement semblables à ceux observés antérieurement dans les autres

genres d'Urodèles : *Ambystoma* (Burns, 1938; Foote, 1941) [2], [3], *Hynobius* (Hanaoka, 1939) [4], *Pleurodeles* (Gallien, 1950-1954) [5].

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) L. GALLIEN et O. BIDAUD, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 22.

(2) R. K. BURNS, *Anat. Rec.*, 113, 1938, p. 564.

(3) C. L. FOOTE, *J. Exp. Zool.*, 85, 1941, p. 291.

(4) L. HANAOKA, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 15, 1939, p. 265; *J. Fac. Sc. Hokkaido Imp. Univ.*, 7, 1941, p. 399.

(5) L. GALLIEN, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 919; *Bull. Biol. France et Belgique*, 88, 1954, p. 1.

*(Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences, Paris.)*

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Ultrastructure de l'appareil juxta-glomérulaire du Rat.* Note (*) de MM. **Charles Oberling** et **Pierre-Yves Hatt** (1), présentée par M. Robert Courrier.

L'appareil juxta-glomérulaire est un dispositif autorégulateur de l'irrigation glomérulaire en fonction des propriétés de l'urine passant par la portion terminale du néphron correspondant. L'étude au microscope électronique a montré l'absence de structures nerveuses spéciales. La régulation doit donc dépendre directement de la qualité chimique ou physique (osmotique) de l'urine résorbée au niveau de la macula densa et transportée jusque dans le stroma glomérulaire par un réseau de membranes basales auxquelles les auteurs donnent le nom de lacis.

L'appareil juxta-glomérulaire est un dispositif cellulaire qui relie le segment distal au pôle vasculaire du glomérule qui se trouve à l'origine de ce même néphron. Il paraissait logique, dès lors, de penser qu'il s'agissait là d'un appareil d'autorégulation. Son but serait de faire varier le débit du liquide qui filtre à travers le bouquet capillaire, suivant la composition et peut-être la pression de l'urine passant par la portion terminale du néphron. Si cette signification de l'appareil juxta-glomérulaire est généralement admise, la plus grande incertitude règne, dès qu'on cherche à préciser le mécanisme suivant lequel ce dispositif cellulaire accomplit ses fonctions. En effet, les opinions attribuant aux diverses portions de cet appareil le rôle d'une placode nerveuse dont les cellules seraient douées d'une sécrétion endocrine et d'un organe sensoriel semblable à un corpuscule de Meissner (Goormaghtigh) sont basées sur l'appréciation plus ou moins spéculative d'images morphologiques. Elles ne s'appuient pas sur des constatations précises que les techniques histologiques et physiologiques employées jusqu'ici étaient incapables de fournir. C'est pour cette raison qu'il nous a paru intéressant d'étudier l'appareil juxta-glomérulaire au microscope électronique, non pas sur des coupes pratiquées au hasard qui ne peuvent fournir que des renseignements fragmentaires, mais sur des coupes en série intéressant l'appareil dans son ensemble.

Cette étude est basée sur l'examen de reins de rat fixés à l'acide osmique à 2 % tamponné à pH 7,2-7,4 selon la formule de Palade, et inclus dans le méthacrylate de butyle selon la technique habituelle. Un des fragments, choisi pour sa parfaite fixation, a été l'objet de coupes en série faites au couteau de diamant sur l'ultramicrotome Porter Blum. Les examens ont été faits au microscope électronique RCA. EMU 3.

Il devient évident alors que l'appareil juxta-glomérulaire comporte trois portions distinctes : les cellules granuleuses ou épithélioïdes décrites par Ruyter (7) chez les rongeurs et par Oberling (4) chez l'Homme, les cellules « pseudo-meissneriennes » de Goormaghtigh (2) formant un dispositif auquel nous donnons le nom de lacis, et la macula densa de Zimmermann.

Les cellules granuleuses remplacent les cellules musculaires lisses du

segment préglomérulaire de l'artère afférente. Elles ont le caractère de cellules glandulaires dont le cytoplasme contient de volumineux grains de sécrétion plus ou moins osmiophiles.

Les cellules que Goormaghtigh [3] avait qualifiées de « pseudo-meissneriennes » et qui forment la majeure partie du « Polkissen » de Zimmermann [8] établissent une connexion entre la macula densa et l'artère afférente. Elles pénètrent à l'intérieur même du glomérule où elles constituent le mésangium dont l'existence a été l'objet de tant de discussions [6]. L'élément le plus frappant de cette formation est le stroma formé par un lacis de membranes basales grossièrement taillées, formant un réseau à mailles plus ou moins serrées d'une extraordinaire complexité structurale.

La macula densa elle-même est formée par des cellules du segment distal anormalement tassées que nul espace capillaire ne sépare du lacis avec lequel elles sont en contact intime.

En somme, les cellules du lacis n'ont nullement le caractère de cellules schwanniennes et n'ont aucune ressemblance avec un appareil nerveux sensitif ou autre. Les cellules de la macula n'ont aucun caractère morphologique d'une placode nerveuse et elles ne présentent pas non plus d'indice d'une sécrétion particulière. Ce sont des cellules du segment distal contenant un nombre considérable de cytomembranes lisses.

Étant donné que, dans le rein, les membranes basales livrent passage au liquide résorbé dans le tube urinaire, on peut penser que l'urine résorbée au niveau de la macula densa passe dans les fibres du lacis et atteint la paroi de l'artère afférente et le stroma glomérulaire.

L'appareil juxta-glomérulaire se présenterait ainsi comme un dispositif d'autorégulation basé sur les différences osmotiques entre le sang glomérulaire et le contenu du segment distal, sans intervention visible d'un dispositif nerveux spécial. L'action de ce dispositif est renforcée par un médiateur chimique qui est le produit de sécrétion des cellules granuleuses. D'après les données physiologiques les plus récentes, cette substance a la propriété de dilater les capillaires glomérulaires. Ceci donne à l'appareil juxta-glomérulaire la possibilité d'augmenter le débit de la circulation glomérulaire. Sa destruction dans les cas d'hypertension grave, signalée depuis longtemps par l'un de nous (Oberling) [5], trouve ainsi une explication parfaitement logique.

(*) Séance du 25 janvier 1960.
(1) Avec la collaboration de Mme J. Arnault.
(2) N. Goormaghtigh, *Arch. Biol.*, 43, 1932, p. 575-591.
(3) N. Goormaghtigh, *Bruxelles med.*, 19, 1939, p. 1541-1549.
(4) Ch. Oberling, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1200.
(5) Ch. Oberling, *Amer. J. Path.*, 20, 1944, p. 155-171.
(6) Ch. Oberling, A. Gautier et W. Bernhard, *Presse Médicale*, 59, 1951, p. 938-940.
(7) J. H. C. Ruyter, *Z. Zellforsch.*, 2, 1925, p. 242-248.
(8) K. W. Zimmermann, *Z. mikr. anat. Forsch.*, 32, 1932, p. 176-278.

(*Laboratoire de Médecine expérimentale du Collège de France.*)

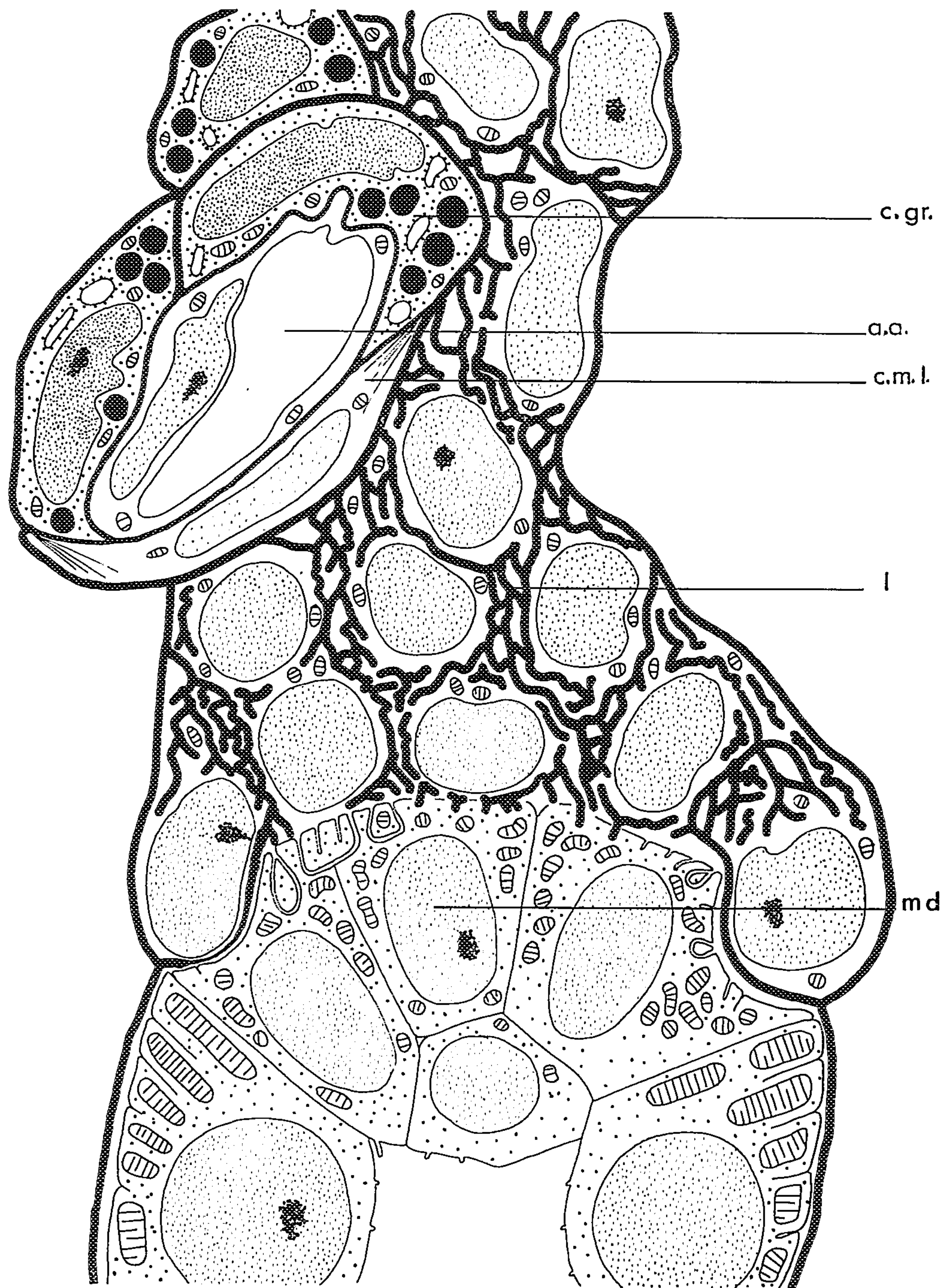



Fig. 1. — Schéma de l'appareil juxta-glomérulaire
tel qu'il se présente au microscope électronique.
a.a., artère afférente; c.gr., cellule granuleuse;
c.m.l., cellule musculaire lisse; l., lacis; m.d., macula densa.

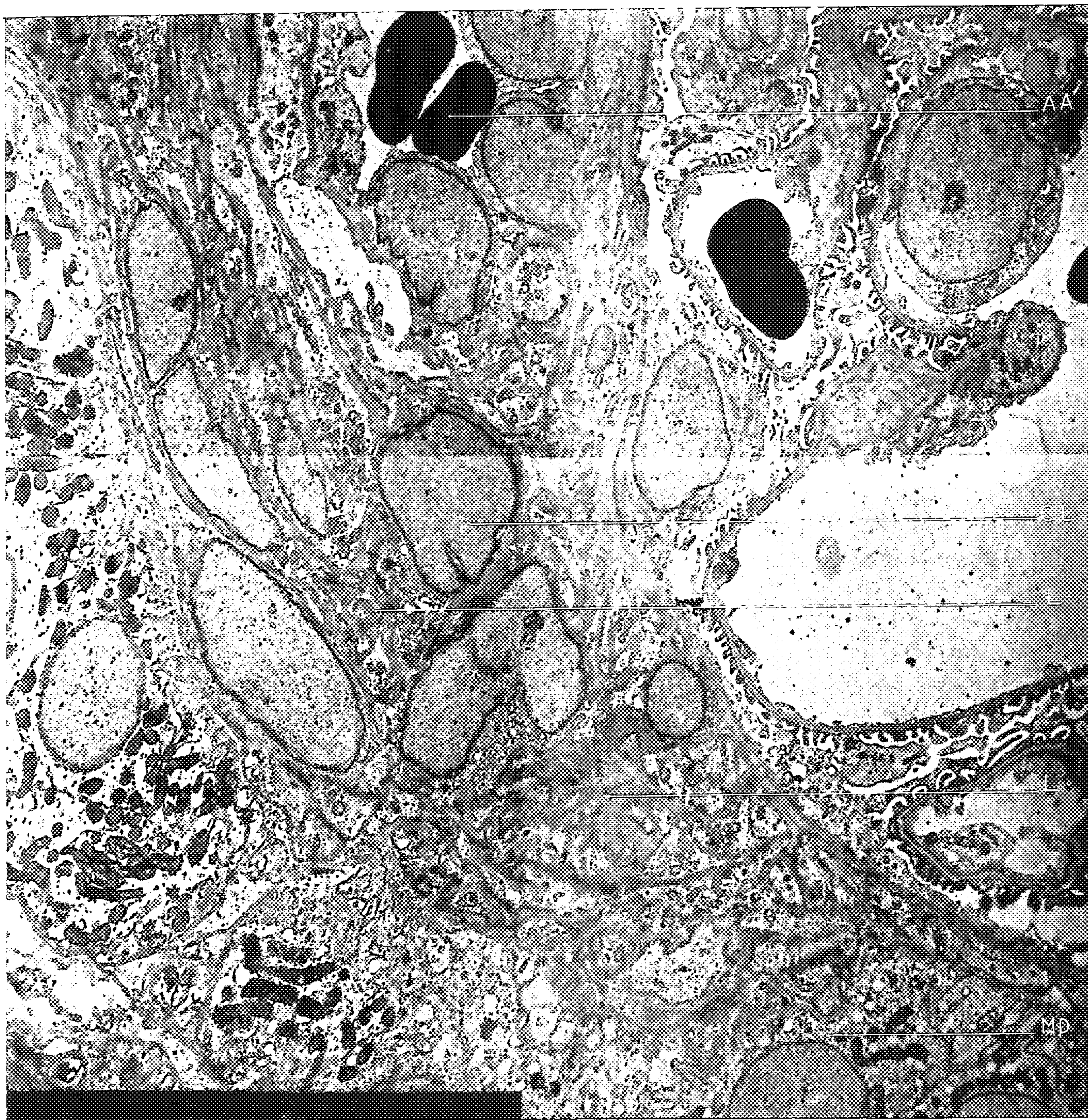



Fig. 2. — L'appareil juxta-glomérulaire du Rat vu au microscope électronique. Figure composée d'une série de photos donnant une image d'ensemble de ce dispositif. a.a., artère afférente; c.l., cellule du lacis; l., lacis; m.d., macula densa.

BIOLOGIE. — *Exploration biochimique de la crête du coq Leghorn Blanc élevé à l'obscurité.* Note (*) de MM. **Pierre Leroy**, **Jean Moretti** et Mme **Rose I. Cheftel**, présentée par M. Robert Courrier.

La comparaison entre les constituants chimiques de la crête du coq normal Leghorn Blanc élevé à la lumière naturelle et ceux de la crête du coq normal de même race élevé en l'absence totale de lumière, n'explique pas la différence de taille et de poids de la crête des coqs soumis à l'obscurité. Une interprétation est envisagée qui expliquerait le développement exagéré de la crête privée de lumière.

Dans un travail antérieur, l'un de nous (1) signalait l'hypertrophie accusée de la crête de coqs Leghorn Blanc maintenus à l'obscurité pendant 140 jours consécutifs. Deux expériences répétées ont permis de voir les effets produits par l'absence de rayons lumineux, sur des coquelets de 3 mois et sur des coqs âgés d'un an au début de l'expérience. Le résultat le plus évident se manifeste sur la crête qui, rapidement, devient charnue, lourde et tombante et dont la longueur linéaire dépasse de plus de 25 mm celle des coq normaux. Son poids varie de 70 à 109,5 g alors que pour les témoins il est compris entre 15 et 75 g.

Avant de donner une interprétation de ce phénomène physiologique, il nous a semblé important de connaître par l'analyse de certaines crêtes prélevées après expérience, s'il existe des différences d'ordre biochimique entre crête normale et crête de coq mis à l'obscurité.

Les crêtes de cinq coqs témoins et de huit coqs obscurés ont été soumises à l'analyse.

Chaque crête est coupée en petits morceaux avec des ciseaux, puis finement broyée dans 100 ml d'eau, avec un broyeur mélangeur. La pulpe est traitée une fois par 50 ml d'acétone, 3 fois par 50 ml du mélange méthylalméthanol (4/1) pour extraire les lipides, puis lavée 2 fois avec 25 ml d'éther. Le résidu est séché à l'étuve à 37° et pesé. Il constitue le poids sec précisé dans le tableau.

Les extraits obtenus avec les différents solvants sont filtrés sur verre fritté et évaporés. Les lipides sont extraits au chloroforme. Le résidu insoluble est pesé. Son poids figure dans la colonne « sels » du tableau.

L'extrait chloroformique est évaporé sous vide. Son poids donne celui des lipides. La différence entre le poids frais et le poids sec correspond à la somme des poids de l'eau, des sels, des lipides. Ces deux derniers étant connus directement, la teneur en eau est connue par différence.

Sur une partie aliquote des crêtes broyées puis lyophilisées on a dosé les stéroïdes sexuels grâce à des tests biologiques. En aucun cas la présence de ces hormones n'a pu être décelée.

Les données relatives aux deux séries de dosages effectués ont été rassemblées dans le tableau ci-joint. A côté des lipides (colonne 7) on a ajouté la dénomination « sels »; nous voulons par là signifier la fraction de l'extrait

lipidique qui reste insoluble dans le chloroforme; elle comprend une partie des sels de la crête et un peu de lipides dénaturés, devenus insolubles.

La lecture de ce tableau montre que les constituants analysés présentent des proportions sensiblement les mêmes, sauf toutefois pour les lipides, leur valeur variant, pour les obscurés, de 0,355 à 1,80, alors qu'elle se situe entre 0,253 et 0,67 pour les témoins. Cette différence vient, vraisemblablement, de l'inaction des coqs mis à l'obscurité, inaction qui a favorisé l'engraissement.

| N° des sujets. | Poids frais. | Poids sec. | Pds frais-Pds sec. | Pds sec / Pds frais (%). | Pds frais-Pds sec / Pds frais (%). | Lipides + sels. | Eau. | Eau / Pds frais (%). | Lipides / Pds frais (%). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | *Témoins.* | | | | | |
| 8009.... | 46,2 | 5,52 | 40,7 | 11,9 | 88,1 | - | 39,7 | 86,0 | 1,9 |
| 8011.... | 44,0 | 4,81 | 39,2 | 10,9 | 89,1 | 0,43 + 0,27 | 38,5 | 87,5 | 0,98 |
| 8014.... | 54,5 | 6,01 | 48,5 | 11,0 | 89,0 | 0,67 + 0,13 | 47,7 | 87,5 | 1,2 |
| 8018.... | 39,0 | 4,10 | 34,9 | 10,5 | 89,5 | 0,67 + 0,14 | 34,1 | 87,5 | 1,7 |
| 194.... | 22,4 | 2,50 | 19,9 | 11,0 | 88,9 | 0,253 + ? | 19,5 | 87 | 1,13 |
| | | | | *Coqs obscurés.* | | | | | |
| 8010.... | 78,5 | 6,62 | 71,9 | 8,45 | 91,5 | 1,75 + 0,28 | 69,9 | 89,0 | 2,23 |
| 8013.... | 81,0 | 7,06 | 74,0 | 8,73 | 91,3 | 1,802 + ? | 72,2 | 89,2 | 2,22 |
| 8017.... | 67 | 5,72 | 61,3 | 8,5 | 91,5 | 1,40 + 0,321 | 59,6 | 89,0 | 2,49 |
| 192.... | 91,5 | 7,6 | 83,9 | 8,30 | 91,6 | 0,8 + ? | 83,0 | 90,6 | 0,81 |
| 282.... | 73,0 | 6,76 | 66,2 | 9,25 | 90,8 | 0,355 + ? | 65,7 | 90,0 | 0,49 |
| 283.... | 70,5 | 7,9 | 62,6 | 11,2 | 89,0 | 1,210 + ? | 61,7 | 87,5 | 1,72 |
| 284.... | 97,0 | 8,0 | 89,0 | 8,23 | 91,8 | 0,8 + ? | 88,0 | 90,6 | 0,825 |
| 291.... | 72,5 | 6,66 | 65,8 | 9,19 | 90,8 | 1,67 + ? | 64,0 | 88,2 | 2,30 |

Après hydrolyse enzymatique du résidu sec, les polyholosides acides, l'acide sialique, l'acide hyaluronique ont été dosés. Comme pour la première partie de l'analyse, les résultats donnent des chiffres très voisins. Voici ce que donne le pourcentage du poids sec, chez les Témoins et chez les Coqs élevés à l'obscurité (moyennes) :

| | Témoins. | Coqs obscurés. |
|---|---|---|
| Acide sialique (%) ............. | 2,1 | 2,6 |
| Glucosamine (%) ............... | 6,1 | 6,8 |
| Acide hyaluronique (%) ........ | 78 | 80 |

Ainsi la composition en lipides, eau, protéines et glucides est la même. La raison du développement exagéré de la crête est donc à chercher ailleurs que dans l'accumulation préférentielle d'un constituant.

Ce résultat joint à ceux que nous connaissons va nous permettre d'orienter notre interprétation. Comme nous savons, en effet :

1° que la croissance de la crête en l'absence de lumière n'est pas fonction de l'apport de l'hormone androgène ([2]); 2° que lorsqu'une anémie se déclare au cours de l'obscuration, les gonades diminuent de taille et de poids sans que la crête suive la même régression (pour quatre sujets, le poids

des testicules était compris entre 3,37 et 6 g, celui de la crête entre 84 et 109,5 g); 3° que la crête reprend ses dimensions normales, si l'animal est replacé à la lumière du jour, nous proposons, à titre d'hypothèse de travail, l'explication suivante : des radiations limiteraient, par leur action inhibitrice, la croissance de la crête, soit directement, soit par l'intermédiaire des mécanismes orientant la réponse des récepteurs.

Dans cette hypothèse, la raison du développement exagéré de la crête chez le Coq normal élevé en l'absence de lumière ne serait pas à chercher dans un stimulus particulier des sécrétions endocrines, ni dans un déterminant psychophysiologique, mais dans l'action de certaines radiations visibles ou non, dont nous nous proposons de soumettre les effets sur la crête, à une enquête expérimentale.

(*) Séance du 25 janvier 1960.
(1) P. LEROY, *Ann. Endoc.*, 19, n° 1, 1958, p. 55-68.
(2) LEROY, *loc. cit.*

(*Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France;*
*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine.*)

BIOLOGIE. — *Le polygynisme expérimental dans les sociétés d'*Apis mellifica. Note de M. **Roger Darchen**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La forte rivalité entre les reines au sein d'une même ruche est connue depuis fort longtemps. Dès 1792, Huber [1] l'a signalée; c'est la raison pour laquelle les sociétés d'Abeilles ne contiennent qu'une seule femelle pondeuse. Cependant, Doolittle [2] et Kelsall [3] ont noté qu'une vieille reine dans la ruche supporte facilement ses filles aussitôt après leur naissance et avant son départ pour l'essaimage.

L'hostilité entre les reines n'est donc peut-être pas aussi forte qu'on le croit et l'on peut tenter de les faire cohabiter. Smith [4] a introduit 12 reines fécondées dans une colonie : 5 d'entre elles furent immédiatement tuées; les autres vécurent ensemble quelque temps avant d'être éliminées au profit d'une seule d'entre elles. D'autres auteurs, comme Kovtun [5], Melnik [7] tentèrent d'atteindre le même résultat par des méthodes plus ou moins complexes; mais leurs conclusions concernant la création de sociétés polygynes et la polygynie sont souvent contradictoires. Pourtant, on voit l'intérêt d'une polygynie expérimentale tant pour la connaissance physiologique et éthologique de la société d'*Apis mellifica* que pour l'exploitation pratique de la ruche.

Nous nous bornerons ici à établir les fondements d'une technique simple permettant de disposer de populations polygynes.

Les expériences décrites ci-dessous utilisent des cagettes vitrées placées dans une étuve à 30° C. Les jeunes Abeilles étaient extraites d'un cadre d'élevage placé à l'intérieur de la même étuve. Les reines de la race italienne n'avaient pas pondu depuis plusieurs semaines. Les populations étaient nourries avec du sucre candi et abreuvées avec de l'eau.

Enfin, nous avons tenté d'appliquer les résultats acquis avec ces cagettes à un cadre en plein air. Les Insectes recevaient journellement une ration de sirop de sucre.

Expériences dans les cagettes. — *Expérience n°* 1. — Deux groupes de 50 Abeilles, âgées de 2 jours, reçoivent chacun une reine féconde. On les introduit séparément dans les deux compartiments d'une même cagette (85 × 125 × 165 mm), compartiments séparés par une plaque métallique perforée (diamètre des orifices : 4 mm). La plaque est retirée au bout de 8 jours. L'une des reines est tuée quelques heures plus tard.

*Expérience n°* 2. — Deux autres groupes, chacun d'eux composé de 50 Abeilles âgées de 2 jours et d'une reine féconde, sont installés dans les conditions de l'expérience n° 1, mais le dard des reines a été sectionné. Puis au bout de 10 jours, les reines sont réunies, les Abeilles retirées et remplacées par de nouvelles âgées de 1 à 2 jours. Les femelles vivent très bien

ensemble jusqu'à la fin de l'expérience (8 jours). *Elles se trouvent très souvent l'une sur l'autre dans la grappe d'Abeilles. Cette remarque est valable pour toutes les expériences suivantes.*

*Expérience n*° 3. — Les conditions expérimentales sont identiques à celles de l'expérience n° 2, mais les reines possèdent leur dard. Réunies, les deux reines vivent normalement pendant 10 jours (fin de l'expérience) en faisant bon ménage.

*Expériences n*os *4 et* 5. — Les quatre reines des expériences 2 et 3 servent à créer quatre populations de 50 Abeilles chacune qui vivent isolées pendant 5 jours. La réunion des deux reines sans dard et celle des deux reines avec dard dans deux colonies de 50 Abeilles (1 à 3 jours) permet de constater que *les femelles se tolèrent et, peut-être même, se recherchent.*

EXPÉRIENCES DANS LES RUCHES VITRÉES A UN CADRE DADANT. — *Expérience n*° 1. — La reine est retirée de la ruchette, privée de son dard et remise au même endroit dans une boîte d'introduction classique. Simultanément, on dépose une autre reine sans dard dans une boîte semblable à l'autre bout du cadre. Deux jours après, la première femelle est délivrée et se promène sur le cadre, tandis que la deuxième est attaquée par plusieurs ouvrières à l'intérieur de son réduit où elle ne tarde pas à mourir.

*Expérience n*° 2. — Je retire à nouveau la reine vivante de la ruchette précédente et j'introduis immédiatement à sa place, dans une même boîte, deux reines utilisées dans les expériences précédentes. Dans la ruchette, on constate la construction de cellules royales qui seront operculées, tandis que les reines sortiront de leur boîte au bout de 3 jours. On les retrouve *l'une sur l'autre* dans une même grappe d'Abeilles. Au bout de 5 mois, elles sont toujours vivantes.

Ma technique de formation des sociétés polygynes d'*Apis mellifica* présente des ressemblances et des dissemblances avec les méthodes employées par les auteurs russes : 1° Kovtun crée des populations importantes de jeunes Abeilles nouveau-nées et élimine les vieilles Abeilles qui se tiennent sur les cadres de couvain ou qui viennent explorer la nouvelle ruche. Ici, on montre l'importance de la cohabitation préalable des reines au sein d'une population de jeunes sujets. Cependant, cette cohabitation est transitoire et précède l'introduction dans une ruche normale des reines habituées à vivre ensemble. J'ajoute enfin qu'elle n'est pas indispensable après la section des dards. 2° Je prouve que l'amputation partielle des ailes n'est pas obligatoire (Melnik), malgré les affirmations réitérées de Kovtun et Barykin, et 3° que l'introduction des reines peut être effectuée en dehors de la miellée. 4° Comme Melnik enfin, j'observe la construction de cellules royales. Cependant, leur apparition n'est peut-être pas liée à la présence de plusieurs reines dans une même ruche : on sait, en effet, qu'assez souvent les ouvrières élèvent des reines lorsque la leur se trouve dans un espace si restreint qu'il réduit ses mouvements (ici, la cagette

d'introduction). Dans ce cas, l'ectohormone royale est probablement « mal » distribuée à la population (Pain) (8).

On peut alors conclure : 1° qu'il est possible de créer des sociétés polygynes d'*Apis mellifica* et 2° que les procédés en sont simples. Ils se ramènent à deux : le premier consiste à habituer les femelles à vivre ensemble dans une petite population de jeunes Abeilles avant leur introduction simultanée dans une même cagette dans une ruche normale; le deuxième, le plus expéditif, n'entraîne qu'un petit combat sans issue fatale des deux reines au dard sectionné et consiste dans la simple réunion des deux femelles dans une même boîte avant leur introduction dans une colonie organisée.

(1) *Nouvelles observations sur les abeilles*, I, 1792, Paschoud, Paris, Gen.
(2) *Glean. Bee Cult.*, 36, 1908, p. 1307-1308.
(3) *Amer. Bee J.*, 80, 1940, p. 170.
(4) *Queen rearing simplified*, 1923, Root, Medina, Ohio.
(5) *Pchelovodstvo*, 1949, p. 29-30; 1950, p. 112.
(6) *Pchelovodstvo*, 1951, p. 36-37.
(7) *Pchelovodstvo*, 1951, p. 37-38.
(8) *Thèse* (sous presse).

HISTOCHIMIE. — *Présence de composés décelables par la réaction à l'acide periodique-Schiff dans le produit de neurosécrétion hypothalamique chez quelques Vertébrés.* Note de M. **Manfred Gabe**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Mise en évidence, chez 28 espèces de Vertébrés gnathostomes, de différences de réactivité du produit de neurosécrétion à l'égard de la méthode à l'APS; ce fait pourrait traduire des différences de constitution du support des hormones dites post-hypophysaires.

L'existence, dans la voie neurosécrétrice hypothalamo-neurohypophysaire, de produits décelables par la méthode à l'acide periodique-Schiff (APS) a été affirmée par Schiebler ([1]), ([2]), ([3]). D'après cet auteur, les conditions de fixation de ces composés seraient les mêmes que celles du produit de neurosécrétion, colorable par l'hématoxyline chromique, mais l'intensité de la réaction serait variable suivant les régions du complexe hypothalamo-hypophysaire. Les réactions de contrôle prouveraient la nature glucidique ou glycoprotidique des composés ainsi mis en évidence.

Les données de Schiebler ont été confirmées par Moisier ([4]), mais contestées par Howe et Pearse ([5]), pour qui le produit de neurosécrétion serait de nature protidique ou peptidique et ne contiendrait pas de glucides. C'est cette dernière manière de voir qui semble prévaloir dans les travaux récents.

Or, l'étude comparée de la neurohypophyse du Rat, du Cobaye et de la Grenouille, faite à l'occasion de recherches sur les caractères de solubilité du produit de neurosécrétion hypothalamique ([6]), montre une différence nette de la réactivité à l'APS du produit de neurosécrétion chez ces animaux; il devait donc paraître opportun d'explorer, à ce point de vue un plus grand nombre d'espèces animales.

L'étude a porté sur les 28 espèces de Vertébrés gnathostomes indiquées dans le tableau. Les pièces ont été fixées par le liquide de Halmi, incluses à la paraffine et coupées en série, à 5 μ. La réaction à l'APS ([7]), les colorations par l'hématoxyline chromique-phloxine ([8]) et par la fuchsine-paraldéhyde ([9]), la recherche des protides sulfhydrilés totaux par les réactions d'Adams ([10]), de Barnett et Seligman ([11]), de Gomori ([12]) ont été pratiquées sur des coupes voisines les unes des autres.

| | APS. | Hém. chr. | F.-pa. | Fe.-fe. | DDD. | Néotétr. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Homo sapiens* L. .............. | ± | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Canis familiaris* L. ............ | ± | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Felis domestica* L. ............. | o | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Equus caballus* L. ............. | o | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Camelus dromedarius* L. ........ | ± | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Bos taurus* L. .................. | o | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Mus musculus* L. (albinos)...... | o | +++ | +++ | + | + | ++ |

| | APS. | Hém. chr. | F.-pa. | Fe.-fe. | DDD. | Néotétr. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Rattus rattus* (L.) (albinos) .... | o | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Cavia porcellus* L. ............ | o | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Erinaceus europæus* L. ........ | + | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Plecotus auritus* (L.) ......... | ± | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Corvus monedula* L. ........... | + | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Anas boschas* L. ............... | + | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Gallus domesticus* L. .......... | + | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Crocodilus niloticus* Laur. ...... | + | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Testudo græca* L. .............. | + | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Anguis fragilis* L. ............. | ++ | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Vipera berus* L. ............... | ++ | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Bufo bufo* Laur. ............... | +++ | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Rana esculenta* L. ............. | +++ | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Rana temporaria* L. ........... | +++ | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Xenopus lævis* Daudin .......... | +++ | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Salamandra salamandra* L. .... | ++ | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Amblystoma mexicanum* Cope.. | ++ | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Protopterus annectens* Owen ... | o | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Cyprinus carpio* L. ............ | o | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Salmo salar* L. ................ | o | +++ | +++ | + | + | ++ |
| *Scylliorhinus canicula* Leach ... | o | +++ | +++ | + | + | ++ |

*Hém. chr.*, hématoxyline chromique; *F.-pa.*, fuchsine-paraldéhyde; *Fe.-fe.*, ferricyanure ferrique; *DDD.*, réaction au 2.2'-dihydroxy-6.6'-disulfure de dinaphtyle; *Néotétr.*, réaction au néotétrazolium.

L'examen du tableau confirme évidemment une notion classique depuis les recherches de Bargmann [13], de Scharrer [14], à savoir la forte affinité du produit de neurosécrétion hypothalamique de tous les Vertébrés pour l'hématoxyline chromique et pour la fuchsine-paraldéhyde. De même, les résultats de Barnett [15] concernant la présence, dans le produit de neurosécrétion, de protides à fonctions disulfure, se trouvent confirmées chez toutes les espèces; des trois méthodes utilisées pour la mise en évidence des protides sulfhydrilés totaux, c'est celle de Gomori qui fournit les préparations les plus contrastées.

Quant aux résultats de la méthode à l'APS, on constate des différences importantes d'espèce à espèce. C'est ainsi que la réaction est faiblement positive chez certains Mammifères, entièrement négative chez d'autres. Chez les Oiseaux étudiés ici, la réaction est toujours positive, mais la mise en évidence du produit de neurosécrétion reste de loin inférieure à celle que donnent les colorations électives. Le contraste entre le produit de neurosécrétion et le fond des préparations est assez fort chez les Reptiles; chez les Batraciens anoures, le produit de neurosécrétion réagit très fortement à l'APS et sa mise en évidence par cette méthode ne le cède en rien à celle que donnent les colorations électives. L'intensité de la réaction est nettement moindre chez les Batraciens urodèles; le produit de neurosécrétion est APS-négatif chez le Dipneuste, chez les Téléostéens et chez le Sélacien étudiés ici.

Il n'existe, comme le montre le tableau, aucun rapport entre l'intensité

de la réactivité du produit de neurosécrétion à l'APS et l'intensité de la coloration par les méthodes électives ou la richesse en protides sulfhydrilés; on en est conduit à admettre que le produit de neurosécrétion hypothalamique des divers Vertébrés présente, à côté des caractères communs bien connus, des différences spécifiques.

Ce fait est à rapprocher des données récentes sur les rapports entre le produit de neurosécrétion hypothalamique et les hormones dites posthypophysaires ([16]). On admet, en effet, que les colorations électives décèlent une « protéine-mère » sur laquelle sont fixés les octapeptides vasopressine et ocytocine. Dans le cadre de cette conception, la diversité de réactivité du produit de neurosécrétion hypothalamique à l'égard de la méthode à l'APS pourrait correspondre à des différences de constitution chimique du support plutôt qu'à des différences de constitution des hormones elles-mêmes.

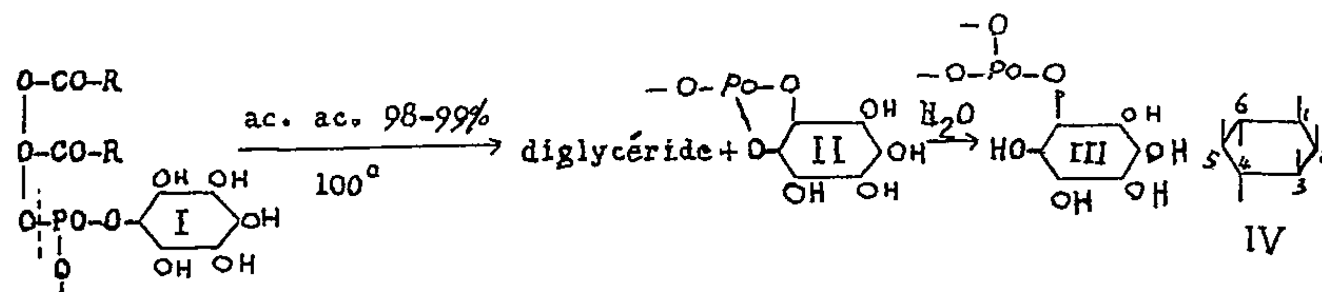
(1) *Acta anatomica*, 13, 1951, p. 233-255.
(2) *Acta anatomica*, 15, 1952, p. 393-416.
(3) *Exp. Cell Res.*, 3, 1952, p. 249-250.
(4) *Endocrinology*, 67, 1955, p. 661-669.
(5) *J. Histochem. Cytochem.*, 4, 1956, p. 561-569.
(6) M. Gabe, *Annales d'Histochimie* (sous presse).
(7) J. A. F. Mc Manus, *Nature* (London), 158, 1946, p. 202.
(8) G. Gomori, *Amer. J. Pathol.*, 17, 1941, p. 395-406.
(9) M. Gabe, *Bull. micro. appl.*, 3, 1953, p. 153-162.
(10) *J. Histochem. Cytochem.*, 4, 1956, p. 23-35.
(11) *Science*, 116, 1952, p. 323-326.
(12) *Quart. J. micr. Sc.*, 97, 1956, p. 1-9.
(13) *Z. Zellforsch.*, 34, 1949, p. 610-634.
(14) *Mölledorffs Hdbch. mikr. Anat.*, 6/5, 1954, p. 953-1066.
(15) *Endocrinology*, 55, 1954, p. 484-501.
(16) R. Acher, 2. *internat. Symposium Neurosekretion*, 1958, p. 71-78.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
*105, boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude du phosphate cyclique de méso-inositol formé lors de la dégradation des inositophosphatides par l'acide acétique chaud.* Note (*) de M. **Jean Lecocq**, Mme **Marie-Josèphe Coulon-Morelec** et Mlle **Marguerite Faure**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

On montre que ce phosphate intermédiaire, optiquement actif, est constitué en majeure partie par un produit chimiquement identique à l'ester cyclique synthétique 1 (3), 2. Il renferme cependant une petite quantité (environ 10 %) d'un produit beaucoup plus stable à l'hydrolyse.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit l'étude de la dégradation des inositophosphatides (I) du germe de blé ou du muscle cardiaque par l'acide acétique chaud. Nous avons montré que cette dégradation consistait essentiellement en une rupture de la molécule au niveau de la liaison glycérol-phosphate avec formation de 1 mol de diglycéride et 1 mol d'un diester inositol-monophosphorique cyclique (II), ce dernier donnant ultérieurement un monoester [(III), IMP ([2])], selon le schéma :




Nous avons émis l'hypothèse que dans le phosphate cyclique (II) les hydroxyles 1,2 (ou 3,2) du méso-inositol (IV) étaient estérifiés. De plus, ce phosphate cyclique possédant un pouvoir rotatoire, nous avons conclu que dans l'inositophosphatide (I) c'était l'hydroxyle 1 (ou 3) qui était estérifié et non l'hydroxyle 2 situé dans le plan de symétrie de la molécule d'inositol.

Cette conclusion a été indépendamment confirmée par d'autres auteurs utilisant différentes méthodes de dégradation et diverses sources d'inositophosphatides ([3]), ([4]) et il est maintenant établi, dans le cas de l'inositophosphatide du soja, que c'est l'hydroxyle 3 qui est estérifié ([5]).

Désirant compléter l'étude de la dégradation par l'acide acétique, nous nous sommes, en particulier, attachés à démontrer la structure 1,2 (ou 3,2) proposée pour (II) en la comparant à celle du produit synthétique racémique obtenu par action de la dicyclohexyl-carbodiimide sur l'inositol-2-phosphate (6,3).

Par passage du sel de baryum de ce produit synthétique sur une colonne de permutite 50, cyclohexyl-ammonium, nous avons obtenu le sel de cyclohexylamine (S) déjà décrit ([3]) que nous avons recristallisé de l'éthanol absolu. En traitant de la même manière le sel de sodium du produit de dégradation (II) nous avons obtenu un sel de cyclohexylamine beaucoup plus soluble dans l'éthanol.

94 mg de (II) sont dissous dans 21 ml d'éthanol absolu et l'on ajoute lentement 21 ml d'éther. Un produit d'apparence cristalline se sépare ($F_1$, 50 mg). Après évaporation du solvant mère le résidu est redissous dans environ 6 ml d'éthanol et l'on ajoute 12 ml d'éther. Une deuxième fraction se sépare ($F_2$, 36 mg). Ces produits sont beaucoup plus hygroscopiques que le produit synthétique S et, après dessiccation sous vide à 55° en présence d'anhydride phosphorique, ils paraissent encore hydratés. Calculé % pour un monohydrate $C_{12}H_{26}O_9NP$ : C 40,11; H 7,29; P 8,63; trouvé % dans $F_1$ : C 40,96; H 7,24; P 8,62; trouvé % dans $F_2$ : P 8,20.

La chromatographie sur papier (ascendante; système isopropanol-ammoniaque conc.-eau, 70-3-27; réactifs du phosphore et des fonctions α-glycol) ne permet pas de distinguer $F_1$, $F_2$ et S et montre comme seule impureté une faible quantité d'IMP, impureté d'ailleurs plus importante dans S et dans $F_1$ que dans $F_2$, mais que dans aucun cas la titrimétrie des acidités faibles (*voir* ci-dessous) ne peut déceler.

$F_1$ a une rotation moléculaire $[M]_D^{20°}$ — 50°,6 ± 2° (dét. sur une solution aqueuse 0,19 M d'après un dosage de phosphore);

$F_2$ a une rotation moléculaire $[M]_D^{20°}$ — 77°,2 ± 4°,6 (solution aqueuse, 0,14 M), ce qui révèle déjà l'hétérogénéité de (II).

TABLEAU I.

*Hydrolyses alcalines* (NaOH N/10 *à* 35°,2).

| Durée d'hydrolyse (mn). | % d'hydrolyse | |
|---|---|---|
| | de S. | de $F_1$. |
| 30 | 27 | 25,2 |
| 65 | 47,7 | 47 |
| 105 | 64,5 | 63,8 |

TABLEAU II.

*Hydrolyses acides* (HCl N/10 *à* 0°).

| Durée d'hydrolyse (mn). | % d'hydrolyse | | |
|---|---|---|---|
| | de S. | de $F_1$. | de $F_2$. |
| 46 | 23,3 | 23,5 | - |
| 65 | 30,2 | - | 31,1 |
| 100 | 44,3 | 44,2 | 43,8 |
| 180 | 64,5 | - | 64,4 |

En milieu HCl N/10, à température ambiante, $F_1$, $F_2$ et S s'hydrolysent rapidement avec libération d'acidité faible qu'on titre par HCl N/200 (pH 8,3 à 4,1). Nous avons vérifié qu'au bout de 9 h l'hydrolyse était totale dans ces conditions (plus d'augmentation de l'acidité faible libérée, entre 9 et 18 h). S a alors libéré 1,02 équiv d'acide faible par atome de phosphore. Cependant $F_1$ n'en a libéré que 0,96 et $F_2$ 0,84. Ceci met en évidence la présence dans $F_1$ et $F_2$ d'une fraction résistant à l'hydrolyse, soit environ 6 % dans $F_1$ et 18 % dans $F_2$. Si l'on déduit ce phosphore

acido-stable du phosphore total et si l'on étudie la vitesse d'hydrolyse acide et alcaline de la partie acido-labile on observe que cette vitesse est la même pour S, $F_1$ et $F_2$ (tableaux I et II).

Nous avons comparé l'oxydation periodique des produits (tampon phosphate, pH 6,8). S consomme 3,12 mol d'acide periodique (P. I.) par atome de phosphore comme prévu d'après sa structure. $F_1$ et $F_2$ en consomment 3,55 et 3,78 respectivement. On peut interpréter ce résultat ainsi : la partie acido-labile consommerait, comme S, 3,12 P. I. La partie acido-stable en consommerait 7 par suite d'une décomposition des produits primaires de l'oxydation avec libération de phosphate minéral. C'est, en effet, une consommation de 7 P. I. que nous avons observée dans les mêmes conditions avec l'inositol-2-phosphate et avec $F_2$ après que sa partie acido-labile a été hydrolysée. Les consommations théoriques de P. I. qu'on déduit de cette hypothèse sont 3,35 pour $F_1$ et 3,81 pour $F_2$.

Quant à la structure de la partie acido-stable, nous nous bornons pour l'instant à suggérer qu'elle est compatible avec celle d'un phosphate cyclique à six chaînons dont on a observé maintes fois la beaucoup plus grande stabilité envers l'hydrolyse. Ceci serait également en accord avec le fait que (II) ne donne qu'une seule tache dans la chromatographie sur papier. On peut également envisager l'hypothèse suivante : le phosphate cyclique à 5 chaînons aurait subi durant l'isolement une alcoolyse partielle avec formation de l'ester éthylique non cyclique.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) M. Faure, M. J. Coulon-Morelec et J. Lecocq, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2252.
(2) Abréviations utilisées : IMP, inositol monophosphate; P. I., acide periodique.
(3) F. L. Pizer et C. E. Ballou, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 915.
(4) H. Brockerhoff et D. J. Hanahan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2591.
(5) C. E. Ballou et L. I. Pizer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4745.
(6) Th. Posternak, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1891.

*(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Pharmacie et Institut Pasteur.)*

TOXICOLOGIE. — *Présence dans les urines du benzo-3.4 pyrène contenu dans l'organisme humain.* Note (*) de M. **Lucien Mallet** et Mme **Marguerite Héros**, présentée par M. Léon Binet.

Des recherches antérieures ayant montré la présence du benzo-3.4 pyrène dans les organes de sujets habitant Paris et décédés accidentellement, les auteurs ont été amenés à constater que l'hydrocarbure polybenzénique est éliminé partiellement par les voies urinaires.

Au cours de recherches publiées (1) antérieurement, nous avons mis en évidence la présence du benzo-3.4 pyrène dans l'organisme humain de sujets non atteints de cancers, habitant Paris et le plus souvent décédés accidentellement.

Les organes étudiés : poumons et surtout ganglions trachéobronchiques, médiastinaux, contenaient la substance cancérogène en quantité pondérable de l'ordre du μg par gramme de tissu sec.

Ces ganglions bronchiques et médiastinaux envahis par l'anthracopyrose ont d'abord retenu notre attention : réceptacles des territoires lymphatiques pulmonaires ils sont constamment enrichis par la suie des matières comburées que leur apportent les histiocytes.

Poursuivant nos investigations nous avons décelé la substance cancérogène dans les ganglions lombaires et iliaques, le foie et la rate. Dans tous ces organes nous avons retrouvé le benzo-3.4 pyrène d'une façon à peu près constante. Les sujets âgés recélant des quantités plus importantes que les sujets jeunes.

Afin d'étudier l'élimination possible du benzo-3.4 pyrène par les voies urinaires nous l'avons recherché dans les reins et les urines.

Pour les reins, la méthode d'extraction est la même que pour les autres viscères. Par cette méthode nous trouvons chez un homme de 60 ans habitant Paris, décédé d'accident, 0,3 μg/g environ de tissu rénal desséché.

Pour la recherche du produit dans les urines nous avons utilisé une méthode d'extraction comparable à celle des organes.

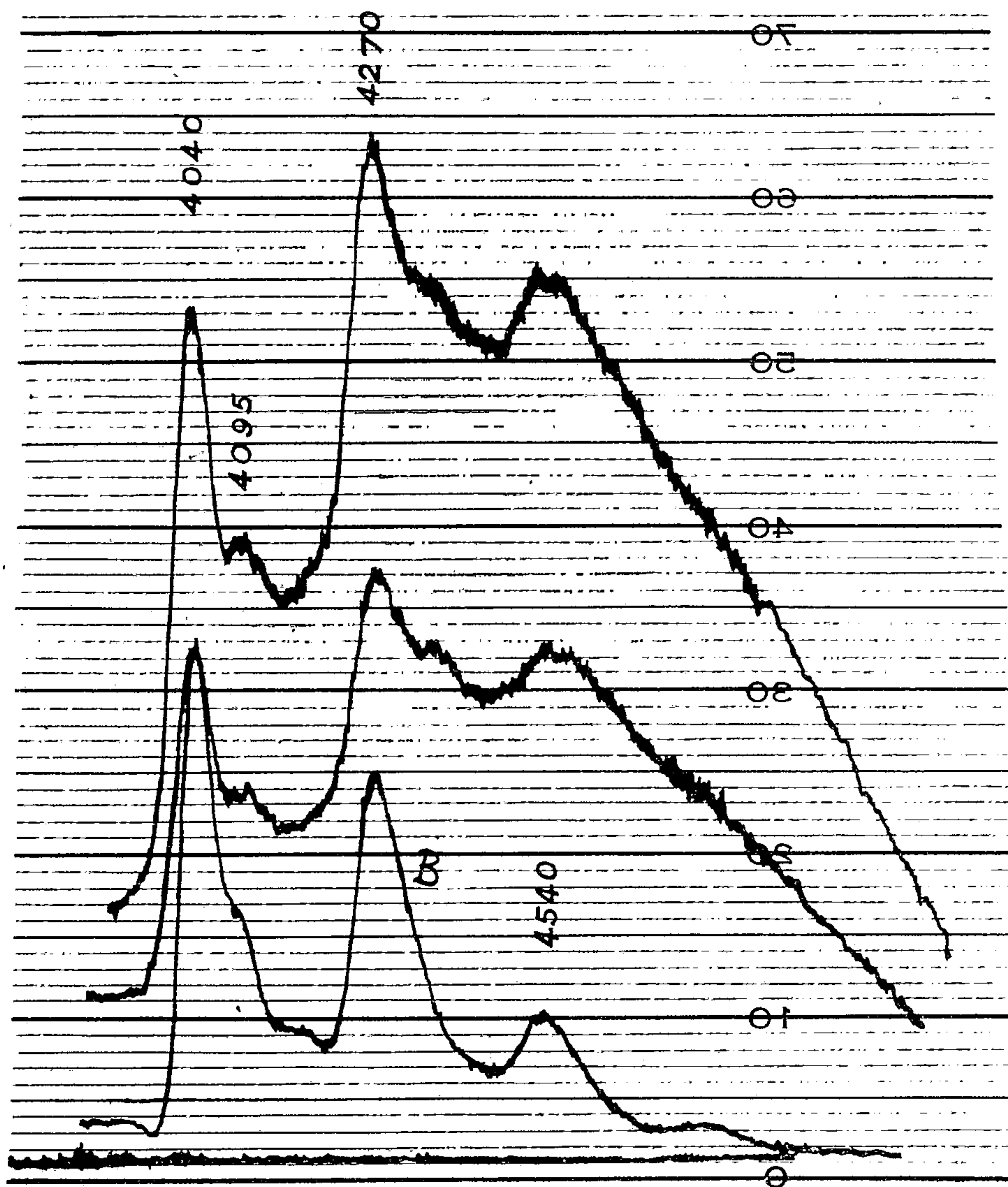
L'urine est desséchée au bain-marie. Le résidu est repris par une solution normale de potasse alcoolique à l'ébullition pendant 5 h.

Après ce traitement, on ajoute trois fois le volume précédent d'eau distillée et l'on épuise la solution ainsi obtenue par l'hexane.

Après séparation et lavage à l'eau de l'hexane, on procède suivant la technique habituelle : adsorption chromatographique sur alumine de Merck; détection des zones sous la lampe de Wood et étude du spectre de fluorescence des diverses zones éluées dans l'hexane renfermant 1 % de méthanol, puis chromatographie sur papier précédée de nouvelles chromatographies sur alumine, pour arriver sensiblement à isoler un produit exempt d'impureté.

Parallèlement un essai à blanc est effectué à chaque détermination :

La potasse alcoolique est également soumise à l'ébullition 5 h, reprise par l'eau et l'hexane, nouvelle chromatographie, etc.




Spectre décelé dans les urines d'un homme de 50 ans sans passé pathologique notable comparé avec celui du benzo-3.4 pyrène et caractérisé par les bandes dont les maximums sont 4040, 4095, 4270 et 4540 Å.

Le spectre de l'une des zones contenant quatre bandes de fluorescence avec maximums : 4040, 4095, 4270 et 4540 Å est comparée à celui du benzo-3.4 pyrène témoin. Le dosage s'effectue en utilisant la variation d'intensité de fluorescence avec les faibles concentrations de benzopyrène suivant une technique publiée par l'un de nous [2].

Dans ces conditions expérimentales, nous avons recherché la substance cancérogène dans les urines :

1° De sujets grands fumeurs atteints d'épithéliomas bronchiques. A titre d'exemple : chez deux de ces sujets âgés de 53 et 54 ans, opérés par lobectomie et dont on avait conservé les pièces en vue d'un dosage de benzo-3.4 pyrène, nous avons trouvé dans les urines environ 1 μg/l d'urine, tandis que l'étude chimique des pièces décelait respectivement : 2 et 0,3 μg pour 1 g de tissu desséché.

2° Chez des sujets n'ayant pas de passé pathologique nous trouvons, par exemple, chez un fumeur moyen, âgé de 50 ans, 1,8 μg de benzo-3.4 pyrène par litre, et chez un enfant de 10 ans habitant Paris, un taux de 3 μg/l de benzo-3.4 pyrène.

De l'ensemble des cas observés on peut conclure que normalement tout individu plongé dans l'atmosphère d'une grande ville, sans tenir compte des apports incontestables par ingestion, accumule et élimine des produits de combustion cancérogène du type 3.4-benzopyrène.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) L. Mallet et Mme M. Héros, Société de Médecine légale in *Annales de Médecine légale*, 38, n° 1, 1958; *ibid.*, 39, 1959; *Bull. Acad. Nat. Médecine*, 143, nos 13-14, 1959; *Presse Médicale*, n° 33, juillet 1959.

(2) A. Kling et Mme M. Héros, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 2075.

(*Institut de Médecine légale et Laboratoire Municipal de Paris*).

VIROLOGIE. — *Analyse de l'hybridation du phage* P 2 *et d'un prophage défectif d'*Escherichia Coli *B*, *par la méthode de centrifugation en gradient de densité.* Note de M^me **Denise Cohen**, présentée par M. Robert Courrier.

Le phage P 2 *Hydis*, produit lors de la multiplication du phage P 2 dans *E. Coli* B, présente une densité supérieure à celle de son parent P 2. Cette augmentation de densité est la même pour tous les P 2 *Hydis* issus d'un grand nombre d'hybridations distinctes. Elle est voisine de 0,002 g.cm$^{-3}$.

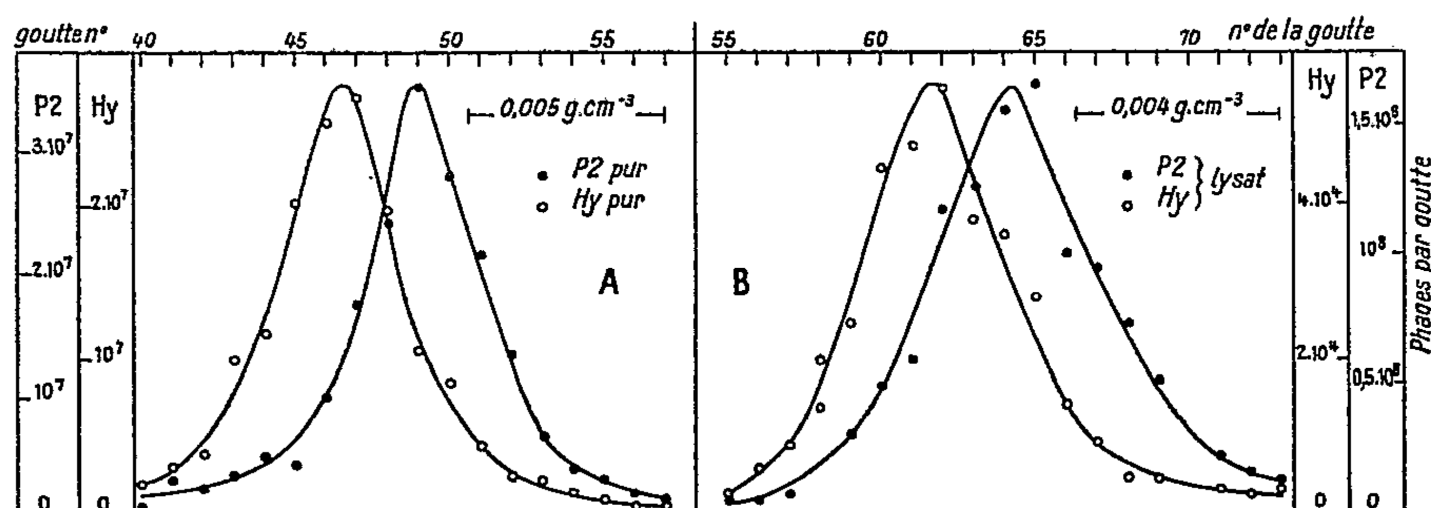
Lorsque le phage P 2 se multiplie dans la bactérie *E. coli* B, une proportion de l'ordre de 1 °/₀₀ des phages produits après la lyse des bactéries infectées est différente des P 2 infectants. Ces nouveaux phages (P 2 *Hydis*) ne donnent pas lieu au phénomène d'immunité croisée avec P 2, et ont été qualifiés de *dismuns* par Bertani ([1]). Leur origine a été attribuée à une hybridation entre P 2 et un prophage défectif porté par *E. coli* B ([2]). Le génome du phage P 2 *Hydis* serait par conséquent constitué d'une partie de matériel génétique P 2 et d'une partie (ou de la totalité) du prophage défectif de B. Une homologie parfaite entre le génome des deux « parents » est peu probable, et, dans P 2 *Hydis*, la part héritée de B peut être une quantité d'acide désoxyribonucléique (ADN) différente de la quantité d'ADN de P 2 qui a été perdue comme conséquence de l'hybridation. D'autre part, on peut attribuer à P 2 *Hydis* et P 2 la même enveloppe protéique ([2]). Dans ces conditions, l'hétérogénéité de constitution du génome de P 2 *Hydis* sera peut-être suffisante pour conférer à ce phage une densité différente de celle de P 2. On se propose de déceler une telle différence par centrifugation en gradient de densité ([3]), ([4]).

*Différence de densité entre le phage* P 2 *et le phage hybride* P 2 Hydis. — Pour vérifier l'hypothèse énoncée, des phages P 2 *Hydis*, provenant d'une *plage pure* isolée sur la bactérie *Shigella dysenteriæ* (Sh), sont multipliés par infection de ce même hôte. Des phages P 2 sauvages sont préparés de la même manière. Un mélange de ces deux phages est mis en suspension dans une solution aqueuse de chlorure de césium de densité 1,45 et centrifugés (Spinco, modèle L) pendant 16 h à 42 000 g. Ensuite on fractionne la totalité du liquide en une succession de gouttes recueillies séparément dans une série de tubes ([4]). Les phages de chaque goutte sont ensuite titrés en sélectionnant chaque type sur une indicatrice spécifique : les P 2 sur bactérie lysogène pour P 2 *Hydis*, et réciproquement. On obtient ainsi, pour chacun des deux phages du mélange centrifugé, une courbe représentant la distribution des phages en fonction de la densité. Trois expériences de ce type ont été effectuées et ont donné des résultats très voisins. Dans chacune d'elles, les deux courbes sont décalées, l'hybride étant le phage le plus dense. La différence de densité (en $10^{-4}$ g.cm$^{-3}$) est de :

19 dans la première expérience (P 2 sauvage et P 2 Hy[7] disrd[2] vir [10], *fig.* A), 18 et 20 dans les deux autres (P 2 sauvage et P 2 Hy[2] dis) ([5]).

Il est donc permis de conclure que *l'hybridation entraîne une variation de densité appréciable.*

On peut se demander si l'effet observé est une conséquence spécifique de l'hybridation. Pour répondre à cette question, le phage P 2 et un de ses mutants ont été centrifugés, toujours dans les mêmes conditions : ils ne présentent pas de différence de densité observable (inférieure à 0,0003 $g.cm^{-3}$). L'examen de divers autres mutants est en cours. Une autre indication à ce sujet est l'absence de différence de densité entre le phage P 2 *Hydis* issu de *E. Coli* Bc ([6]) et le même phage issu de Sh (système soumis au phénomène de variation conditionnée par l'hôte) ([7]), ([8]).




3 ml sont centrifugés puis fractionnés sans perte. La densité des premières gouttes (les plus denses) est mesurée ainsi que celle des dernières. Dans l'expérience A, 98 gouttes ont été recueillies et 136 dans B.

*Comparaison des densités d'hybrides issus de multiples hybridations.* — Les particules hybrides des expériences précédentes sont les descendantes d'une particule unique, issue d'une hybridation particulière. On peut alors se demander si, à la population hybride issue d'un grand nombre d'hybridations, correspondrait tout un ensemble de densités différentes qui se traduirait par un élargissement de la courbe des hybrides.

L'expérience, comparable à la précédente, a été réalisée par la centrifugation d'un lysat obtenu en un seul cycle de multiplication de P 2 dans *E. Coli* B : $2.10^9$ P 2 y sont accompagnés de $7.10^5$ hybrides dismuns, lesquels sont issus du même nombre d'hybridations distinctes ([2]). On constate à nouveau (*fig.* B) que les P 2 *Hydis* sont plus denses que les P 2. La moyenne des différences de densité obtenues dans trois expériences de ce type (0,0016 $g.cm^{-3}$) est très voisine de celle obtenue précédemment dans le cas d'un hybride pur (0,0019 $g.cm^{-3}$). En outre, des expériences décrites ici et de quelques autres, on peut calculer une moyenne de la largeur à mi-hauteur de la courbe de distribution en densité de chaque type de phage, et comparer les valeurs obtenues. On obtient ainsi (en $10^{-4}$ $g.cm^{-3}$) : 28 pour les P 2 *Hydis* provenant du lysat de *Coli* B (3 expériences) et 30 pour P 2 *Hydis* pur (4 expériences) ([9]). Compte tenu

de la précision de ces mesures ([5]), on peut conclure que *tous les hybrides du lysat ont la même densité.*

*Discussion.* — Les causes qui, seules ou associées, peuvent modifier la densité d'un phage sont multiples : variation du rapport des masses de ses constituants, changement de son volume, altération de l'état de son enveloppe. Parmi la diversité et la complexité des interprétations possibles, on choisira de discuter ici celle que suggère le phénomène de l'hybridation qui, dans son sens habituel, implique la notion de remaniement du matériel génétique : *la variation de densité observée serait liée à un changement de la masse d'ADN*. La valeur de cette variation apporte en quelque sorte une « mesure » de l'hétérogénéité du génome de l'hybride. Si le mécanisme de l'hybridation étudiée ici est un *échange* de matériel génétique, cette variation traduit l'inégalité entre la quantité d'ADN héritée de B et celle perdue par P 2. De plus, l'identité des courbes pour les particules issues d'une hybridation particulière et pour celles issues d'un grand nombre d'hybridations distinctes, autorise la conclusion suivante : ce sont toujours les mêmes segments bien délimités du génome des parents qui entrent en jeu lors de l'hybridation. Mais si ce mécanisme est une *addition*, l'accroissement de densité traduit alors l'importance du segment ajouté. Une telle addition aurait pour conséquence de modifier la spécificité d'immunité du phage P 2.

(1) G. Bertani, *Bacteriol. Proc.* (*Soc. Am. Bacteriologists*), 1957, p. 38.

(2) D. Cohen, *Virology*, 7, 1959, p. 112-126.

(3) M. Meselson, F. Stahl et J. Vinograd, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 43, n° 7, 1957, p. 581-588.

(4) J. Weigle, M. Meselson et K. Paigen, *Journal of molecular biology* (sous presse).

(5) Les valeurs des différences de densité et celles des largeurs doivent toutes être multipliées par un facteur dont la valeur exacte (non connue) est comprise dans l'intervalle 0,75-1,25. Mais, à 10 % près, ce facteur est le même dans toutes les expériences. Un travail plus détaillé est en préparation.

(6) Souche de *E. Coli* B, sensible à P 2 *Hydis* ([2]).

(7) J. Weigle et G. Bertani, *Ann. Inst. Pasteur*, 84, 1953, p. 175-179.

(8) Avec le système : λ, *E. Coli* K 12, et *E. Coli* C, donnant lieu au même phénomène, Weigle et coll. ([4]) n'ont pas observé de différence de densité entre le λ normal et le λ multiplié sur l'hôte restrictif. On peut penser que ce résultat est général.

(9) La largeur à mi-hauteur est 33 pour P 2 pur (4 expériences) et 29 pour les P 2 provenant du lysat de *Coli* B (3 expériences).

(*Service de Biologie C. E. N. de Saclay, Gif-sur-Yvette.*)

SÉROLOGIE. — *Étude du taux du complément en fonction de l'âge chez le Cobaye et le Lapin.* Note (*) de M. **Roger Audran**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Chez le Cobaye le complément existe en quantité importante dès le troisième jour après la naissance, alors qu'il n'apparaît chez le Lapin qu'après un délai de 15 jours.

Il est établi que le taux du complément sérique chez l'animal ayant quelques jours d'âge est inférieur au taux de l'animal adulte, l'explication de ce phénomène, qui a été également observé dans l'espèce humaine, résiderait dans le développement incomplet du foie, ainsi que du système nerveux végétatif, au moment de la naissance.

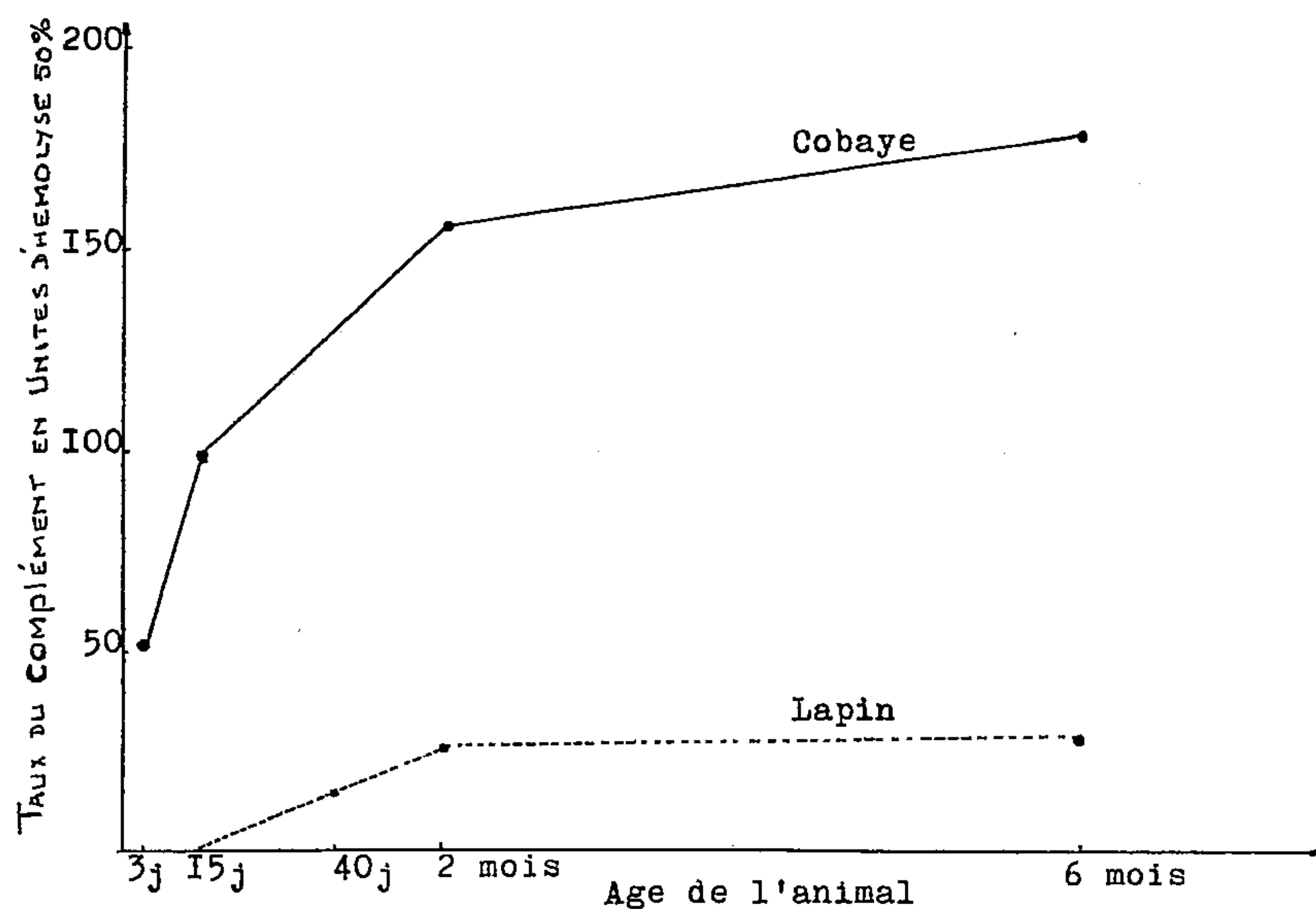



Fig. 1. — Taux du complément en fonction de l'âge chez le Cobaye et le Lapin.

Par des dosages effectués à différents stades de la vie, nous avons cherché la relation existant entre le taux du complément et l'âge de l'animal chez 40 cobayes d'une part, chez 45 lapins d'autre part. La technique utilisée pour la détermination du taux du complément sérique est la méthode d'hémolyse à 50 % (1) : le système hémolytique employé est constitué par le complexe globules rouges de mouton-sérum anti-mouton. Les taux de complément trouvés sont exprimés en unités d'hémolyse 50 %; la précision de la technique est $\pm$ 5 %.

*Cobayes.* — L'examen a porté sur 40 cobayes de race commune répartis en quatre groupes comprenant chacun 10 animaux d'âge identique : le groupe I correspond à 3 jours, le groupe II à 15 jours, le groupe III

à 2 mois et le groupe IV à 6 mois d'âge. Toutes ces déterminations ont été effectuées au cours de la même série de dosages afin d'éviter toute variation pouvant provenir de la qualité des globules rouges de mouton employés. Les moyennes des taux obtenus pour chaque groupe d'âge sont rapportées dans le tableau I. Dès le troisième jour, on observe un taux important de complément, 53 U, qui s'élève par la suite à 99, 157 et 179 U., cette progression étant exprimée graphiquement dans la figure 1.

TABLEAU I.

*Taux du complément en fonction de l'âge chez le Cobaye.*

| | Nombre d'animaux. | Age. | Poids (g). | Taux moyen de complément en U 50 % d'hémolyse. |
|---|---|---|---|---|
| Groupe I | 10 | 3 jours | 100 | 53 |
| » II | 10 | 15 jours | 180 | 99 |
| » III | 10 | 2 mois | 250 | 157 |
| » IV | 10 | 6 mois | 900 | 179 |

*Lapins.* — Les lapins examinés, provenant d'un même élevage de race commune, se répartissaient en quatre groupes d'animaux d'âge différent. Ces âges étant respectivement 15 jours, 40 jours, 2 mois et 6 mois. La composition numérique de chaque groupe, ainsi que la moyenne des taux de complément obtenus, sont exposés dans le tableau II. On remarque une absence de complément 15 jours après la naissance suivie d'une ascension du taux du complément mise en évidence par les valeurs trouvées au 40e jour et au 2e mois, comme l'exprime la figure 1. Au-delà du 2e mois, le taux reste sensiblement stationnaire.

TABLEAU II.

*Taux du complément en fonction de l'âge chez le Lapin.*

| | Nombre d'animaux. | Age. | Poids (g). | Taux moyen de complément en U 50 % d'hémolyse. |
|---|---|---|---|---|
| Groupe I | 4 | 15 jours | 300 | 0 |
| » II | 19 | 40 jours | 600 | 16 |
| » III | 12 | 2 mois | 1 000 | 27 |
| » IV | 10 | 6 mois | 2 500 | 29 |

*En résumé,* nous avons établi la courbe d'évolution du taux du complément entre la naissance et le sixième mois dans deux espèces animales qui, à l'état adulte (environ 2 mois pour le Cobaye et 6 mois pour le Lapin), présentent des teneurs en complément très différentes. L'examen comparatif des deux courbes précédentes met en évidence les faits suivants :

1° La précocité d'apparition du complément chez le Cobaye qui, dès l'âge de 3 jours, présente un taux important de 53 U.

2° L'apparition tardive de ce constituant sérique chez le Lapin dont le taux au 15e jour est environ nul. Ce retard dans le délai d'apparition du complément est susceptible d'être expliqué par la durée de gestation qui est de 30 jours pour le Lapin alors qu'elle est de 63 jours pour le Cobaye.

3° Il existe un point commun entre les deux espèces animales considérées : le taux du complément croît d'une façon importante, toutes proportions gardées, jusqu'au deuxième mois et ne présente du deuxième au sixième mois qu'un accroissement très modéré.

(*) Séance du 25 janvier 1960.
(1) R. Audran, *Transfusion*, 2, 1959, p. 1-29.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

SÉROLOGIE. — *Sur l'estimation du pouvoir clarifiant du plasma.* Note (*) de MM. **Bernard Paramelle** et **Henri Lemarchands**, transmise par M. Henri Hermann.

Le facteur clarifiant agit exponentiellement avec le temps. Une méthode de dosage est proposée, fondée sur cette caractéristique.

Les nombreuses méthodes proposées pour doser par des méthodes turbidimétriques le facteur clarifiant du plasma montrent les difficultés de ce problème.

L'imprécision des différentes techniques est liée, soit au principe sur lequel elles sont basées, soit, de manière générale, au fait que ces procédés ne recherchent la valeur de clarification que pour deux temps choisis arbitrairement. De plus, l'action première et principale du facteur clarifiant étant conçue comme une hydrolyse enzymatique des graisses neutres, hydrolyse libérant glycérol et acides gras ([2])-([5]), le reproche principal adressé à ces méthodes est le manque de parallélisme entre les changements de la densité optique et la libération d'acides gras ([6])-([8]). Ce phénomène est surtout accusé lorsqu'on utilise du plasma lipémique comme substrat de la clarification, du fait, peut-être, de la présence d'un inhibiteur de la clarification dans le plasma lipémique ([1])-([3]). Même si le substrat de l'hydrolyse est une émulsion artificielle, les acides gras libérés, lorsqu'ils atteignent un certain taux dans le mélange, empêchent, par leur combinaison à des composés plasmatiques, d'apprécier par les méthodes optiques le caractère total de l'hydrolyse ([2])-([11]); c'est pour cela que d'autres méthodes ont été proposées, se basant notamment sur le dosage des acides gras ou du glycérol.

Il semble néanmoins qu'utilisés dans certaines conditions, les méthodes optiques puissent donner des résultats satisfaisants.

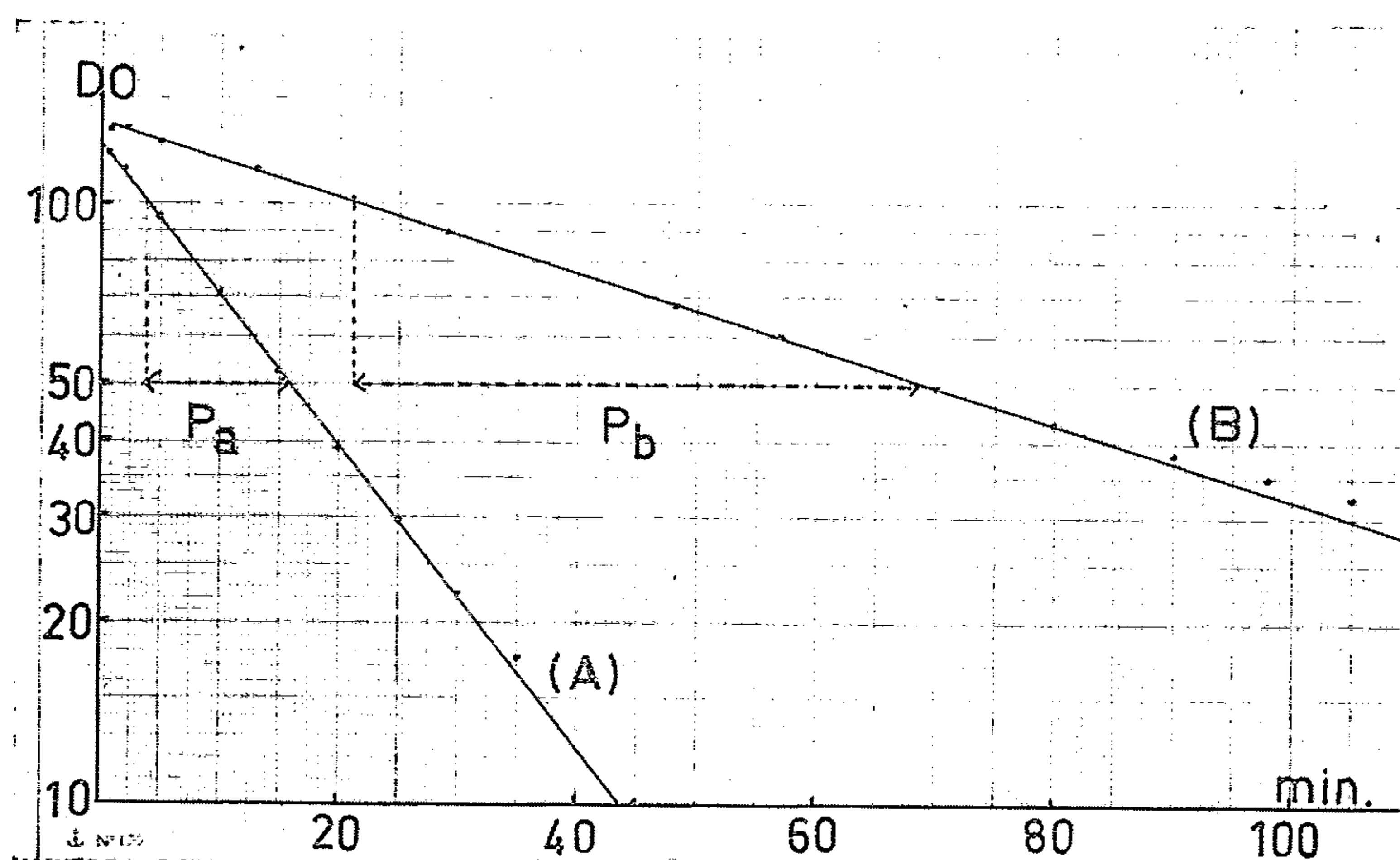
*Méthode.* — On mesure par néphélométrie le pouvoir clarifiant d'un plasma ou d'un sérum sur une émulsion d'huile de noix de coco (Édiol, Schenley) en fonction du temps.

La turbidité du mélange est mesurée avec le spectrophotomètre de Jean et Constant (7 000 Å, cuve de 1 cm).

L'émulsion qui contient 50 % d'huile de noix de coco est diluée dans du sérum physiologique. Afin d'éviter un pourcentage trop important d'acides gras au cours de l'hydrolyse, on utilise des dilutions importantes, au 1/1 000^e^, ou mieux au 1/2 000^e^.

Le plasma ou le sérum est prélevé avec les précautions habituelles dans ces recherches, sur chien normal à jeun, après injection de quantité variable d'héparine (1/50 à 1 mg/kg).

A 3 ml d'Édiol à 1/1 000e ou 1/2 000e on ajoute 1 ml de plasma. On utilise comme référence la densité optique d'un mélange de 1 ml du même plasma avec 3 ml de sérum physiologique. Des lectures de la densité optique sont faites à intervalles réguliers et rapprochés. La température est celle du laboratoire, 21° environ. Les logarithmes des densités optiques sont portés en fonction du temps exprimé en minutes. Les résultats s'alignent sur une droite, comme le montre le graphique suivant qui représente une des 60 mesures faites selon ce protocole. La clarification est toujours complète, ou presque (90 % de la densité optique initiale), quelle que soit la dose d'héparine injectée.




Abscisses : temps en minutes.

Ordonnées D.O. : D.o. lue de 1 ml de plasma + 3 ml d'Édiol, 1/1 000e — D.o. de 1 ml de plasma + 3 ml de sérum physiologique.

A. Chien Bl. : 10 mn après 1 mg/kg d'héparine. Période $P_a$ : 12 mn.

B. Chien Bl. : 10 mn après 0,02 mg/kg d'héparine. Période $P_b$ : 52 mn.

La diminution de la densité optique du mélange est donc manifestement une fonction exponentielle du temps. Ainsi, il n'est pas nécessaire de repérer avec exactitude l'instant initial du phénomène; seule importe la mesure précise du temps séparant les différentes mesures.

Toutefois, lorsqu'on approche de la clarification complète, les points ne sont pas rigoureusement sur la droite; ils s'en écartent d'autant plus que la teneur initiale en Édiol est plus élevée, ce qu'a montré l'étude de mélanges de compositions différentes. Le mélange témoin, qui ne contient pas les éléments de l'émulsion autres que les graisses et constitue de ce fait une référence inexacte, est peut-être responsable de cet écart. On peut penser aussi que les produits d'hydrolyse freinent le phénomène (4) ou

que les variations du pH (2) modifient la vitesse de cette réaction enzymatique.

Quoi qu'il en soit, ces points non alignés n'apparaissent que dans la phase terminale de la clarification, et ceci conduit à mesurer la vitesse de cette transformation, soit par la pente de la droite, soit par la période du phénomène, c'est-à-dire par le temps nécessaire pour que diminue de 50 % la densité optique du mélange pris à un moment quelconque. Cette dernière méthode d'usage très général est d'un maniement plus commode en ce qu'elle est indépendante de l'échelle des coordonnées; elle permet de vérifier par leur alignement sur une droite la précision des différentes mesures.

La méthode s'avère parfaitement reproductible, le dosage d'un même échantillon plasmatique est identique à plusieurs jours d'intervalle.

Enfin, l'utilisation de substrats de concentration différente en Édiol (1/1 000e, 1/2 000e, 1/1 500e, 1/3 000e) permet de mettre en évidence la nature enzymatique de la réaction. En portant en abscisses l'inverse des vitesses initiales de la réaction et en ordonnées l'inverse des différentes concentrations de substrat. Les résultats s'alignent sur une droite; on peut ainsi en déduire la constante de Michaelis.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) H. Engelbert, J. *Applied Physiol. U. S. A.*, (2), 13, 1958, p. 296-298.
(2) M. I. Grossman, I. Stadler, A. Cushing et L. Palm, *Proc. Soc. Exqér. Bul. Méd.* 88, 1955 1-32.
(3) C. Hollet et H. C. Meng, *Colloque international sur les problèmes biologiques des lipides*, juillet 1956, p. 190-199.
(4) E. D. Korn, *Method of biochemical analyses*, 7, 1959, p. 145-192.
(5) S. N. Lévy et R. L. Swanck, *J. Physiol.*, 123, 1954, p. 301.
(6) P. May, *Revue française d'Études Clin. et Biol.*, 3, 1958, p. 53.
(7) D. S. Robinson et J. E. French, *Quart. J. Exp. Physiol.*, 38, 1953, p. 283.
(8) D. S. Robinson, P. M. Harris et C. R. Ricketts, *Bioch. J.*, 71, n° 2, 1959, p. 286-292.

(*Laboratoire de Physiologie de l'École de Médecine de Grenoble.*)

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 50 m.

L. B.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

### Ouvrages reçus pendant les séances de décembre 1959.

(*Suite et fin.*)

Carte géologique de reconnaissance au 1/500 000e. Levés effectués de 1950 à 1955. *Notice explicative sur la feuille Mopti-Est* no ND. 30, N. O. E. 65, rédigée par Guy Palausi. Dakar, Grande Imprimerie africaine, 1959; 1 fasc. 23 cm.

*Darwin's Journal*, by Sir Gavin De Beer. London, *The British Museum* (Natural history), vol. 2, no 1, 1959; 1 fasc. 25 cm.

*Darwin without modern science. Darwin and the Darwinian revolution*, by Gertrude Himmelfarl, in *Nature*, vol. 184, 1959; 1 extrait 21 cm.

*Some unpublished letters of Charles Darwin*, by Sir Gavin De Beer, in *Notes and Records of the Royal Society of London*, vol. 14, no 1, 1959; 1 fasc. 25,5 cm.

*Mécanismes électroniques en Chimie organique*, par Marc Julia. Préface de Marcel Delépine. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 fasc. 24 cm (présenté par M. Marcel Delépine).

*Astrophysique générale*, par Jean-Claude Pecker et Evry Schatzman. Paris, Masson, 1959; 1 vol. 25 cm.

Université de Paris. Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer. *Faune terrestre et d'eau douce des Pyrénées Orientales*. Fasc. 4. *Odonates*, par Pierre Aguesse. Paris, Hermann, 1958; 1 fasc. 24 cm.

*Revue de métallurgie*. T. LVI, no 1, 1959 : *Amélioration de l'endurance des pièces par durcissement et précontrainte des raccordements*, par Jacques Pomey, J. P. Georges, A. Royez. No 2, 1959 : *Protection contre la fatigue corrosion*, par A. Royez, Jacques Pomey. No 34, 1959 : *La dureté à chaud*, par Jacques Pomey, A. Royez, J. P. Georges. No 4, 1959 : *Endurance sur maquettes à échelle réduite*, par Jacques Pomey, A. Royez, Louis Abel. Paris, 4 fasc. 27 cm.

*La mesure des contraintes résiduelles*, par Jacques Pomey. Extrait du *Bulletin S. F. M.*, no 27. Paris. Éditions Science et Industrie. 1958; 1 fasc. 27 cm.

*Une nouvelle sagesse de la terre. Un grand problème humain. L'humus*, par André Birré. Paris, chez l'Auteur, 1959; 1 fasc. 23 cm.

*Louis Blaringhem* (1878-1958), par Lucien Plantefol. Extrait des *Mémoires publiés par la Société botanique de France*, 1958; 1 extrait 24 cm.

Collection de *Monographies de chimie organique*. Compléments au *Traité de chimie organique* II. *Chromatographie en chimie organique et biologique*, par Edgar Lederer. Vol. 1. *Généralités. Applications en chimie organique*. Paris, Masson, 1959; 1 vol. 25,5 cm.

*Chimie propédeutique* à l'usage des candidats aux certificats propédeutiques des facultés des sciences, des élèves des classes de mathématiques supérieures et spéciales et des candidats aux grandes écoles scientifiques, par RENÉ LOMBARD. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 vol. 24,5 cm.

*Dictionnaire de la chimie et de ses applications*, par CLÉMENT DUVAL, RAYMOND DUVAL, ROGER DOLIQUE. Deuxième édition. Paris, Presses scientifiques internationales, 1959; 1 vol. 25 cm.

Testi N. S. V. Teaduste Akadeemia Majanduse Instituut. *Linatootmise Majanduslik Efektuvsus eesti N. S. V.-s*, par A. RATT (Académie des sciences de l'Esthonie. Institut d'économie rurale. Réalisation économique de la culture du lin en Esthonie). Tallinn, 1959; 1 vol. 22 cm.

Academy of Sciences of the Estonian S. S. R. Institute of zoology and Botany. *Botanical research in the Estonian S. S. R.* Tartu, state University, 1959; 1 fasc. 20 cm.

Institut d'estudis catalans. *El paisatge vegetal de dues comarques naturals : La selva i la plana de Vic*, por ORIOL DE BOLOS. Barcelona, 1959; 1 vol. 25 cm.

Instituto de tecnologia y quimica de la Facultad de ingenieria y agrimensura de Montevideo. *Ubicacion de las series de transicion en el cuadro periodico*, por G. E. VILLAR. Extrait du *Boletin de la Facultad de Ingenieria y agrimensura*, vol. VII, n° 2, 1959. Montevideo, 1 fasc. 24 cm.

*Fundamental and applied aspects of mathematics*, by Y. ASAMI, K. KUNUGI. Sapporo, Japan, The Research Institute of applied electricity, Hokkaido University, 1959; 1 vol. 26 cm.

*Société des sciences et des lettres de Przemysl* 1909-1959, par KRZYSZTOF WOLSKI. Przemysl, 1959; 1 fasc. 21 cm (en langue polonaise).

*Physikertagung Essen. Hauptvorträge der Jahrestagung* 1958 *des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften*, von E. BRÜCHE, H. SPENGLER. Mosbach Baden, 1959; 1 vol. 23,5 cm.

*Simposio sulla tripsina e chimatripsina.* Vol. 14, *Atti della Societa Lombarda di Scienze medico-biologiche*, Supplemento Anno 1959. Milano, Edizioni Minerva Medica; 1 vol. 24,5 cm.

Coleccion Los Zambrana. Tomo XVI. *Ramon Zambrana y Valdes : el precursor*, por ISRAEL CASTELLANOS. Prologo del MANUEL P. DE PETINTO Y BERTOMEU. La Habana, Imp. P. Fernandez, 1959; 1 vol. 22 cm.



# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 8 FÉVRIER 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

---

## CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **André Gougenheim** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géographie et Navigation, par la mort de M. *Georges Durand-Viel.*

M. **René Lucas** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Physique, par la mort de M. *Jean Cabannes.*

L'Académie est informée du 10e **Pacific Science Congress** de la **Pacific Science Association**, qui se tiendra à l'Université d'Hawaï, Honolulu, du 21 août au 6 septembre 1961.

L'**Académie des sciences de Turin** annonce qu'elle décernera en 1960, dans le domaine de la mécanique appliquée, le **Prix international Modesto Panetti**, qui comprendra une Médaille d'or et un million de lires.

M. **Léon Binet** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage intitulé : *Thérapeutique bucco-dentaire et maxillo-faciale*, par M. Marcel Darcissac, dont il a écrit la *Préface*, et s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de déposer sur votre bureau un Ouvrage d'Odonto-stomatologie du Docteur Marcel Darcissac, stomatologiste honoraire des hôpitaux. L'auteur a mis au point une association d'acides trichloracétique et salicylique pour aborder le traitement de diverses suppurations. Un laboratoire de l'Institut Pasteur a bien voulu s'associer à de telles recherches et j'ai eu pour ma part l'occasion de suivre les résultats obtenus par ce médicament, résultats qui me paraissent devoir retenir l'attention, non pas

seulement des spécialistes, mais encore de nombreux médecins et de nombreux chirurgiens.

M. Selman A. Waksman adresse en hommage à l'Académie un Ouvrage de la « Rutgers Research and Educational Foundation », dont il est Directeur de recherches, et qui est intitulé : *Of Microbes and Men.*

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Robert Courrier** : Joseph Fayet. *La Révolution française et la Science*, 1789-1795;

par M. **Henri Villat** : Mémorial des sciences mathématiques. Fascicule CXL. *Fonctions hypergéométriques confluentes*, par Francisco G. Tricomi.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *L'énergie nucléaire*, par Marc Lefort. Deuxième édition revue et augmentée.

2° *Traité d'électricité théorique.* Tome III. *Principe de relativité et lois générales de l'électromagnétisme et de l'électrodynamique*, par Marc Jouguet.

3° Commissariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude de l'échange catalytique hydrogène-deutérium entre l'hydrogène et les hydrocarbures*, par Jean Ravoire (Thèse, Lyon).

4° Id. *Étude des imperfections de structure du fluorure de lithium irradié* (*Neutrons thermiques*), par Marianne Lambert (Thèse, Paris).

5° Id. *Physique des réacteurs. Étude du transport des neutrons par la méthode de modulation*, par Victor Raievski (Thèse, Paris).

6° *Les sols subarides au Sénégal*, par R. Maignien.

7° Observatoire Royal de Belgique. *Les Observatoires astronomiques et les Astronomes*, par Fernand Rigaux.

8° *Hearing before the subcommittee on agreements for cooperation of the Joint committee on atomic energy Congress of the United States.* Eighty-sixth Congress. First session on *Agreement for cooperation between the United States and the international atomic energy agency.* June 30, 1959.

9° Id. First session on *Fallout from nuclear weapons tests*, May 5, 6, 7 and 8, 1959. Volume 3.

10° United States Atomic Energy Commission. *Proceedings of technical meetings* 1948-1959.

11° Id. Brookhaven National Laboratory. *Brookhaven Symposia in Biology.* N° 12. *Structure and function of genetic elements.*

12° Organisation européenne pour la recherche nucléaire (C. E. R. N.). *Le synchrotron à protons de* 25 GeV *du C. E. R. N.*

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ARITHMÉTIQUE. — *Sur les polyèdres rationnels et les systèmes diophantiens linéaires* (1). Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

Le nombre de solutions de tout système diophantien linéaire homothétique est un polynome mixte de son paramètre. On passe du nombre de solutions d'un système strict à celui du système large correspondant par simple changement de signes.

*Définitions et notations.* — Un *polynome mixte* est une somme $\Sigma a_p X^p$, dont les coefficients $a_p$ sont de la forme $\Sigma a \cos(\alpha X + \beta)$ ($\alpha$ peut être nul). Des équations et des inéquations linéaires à coefficients et inconnues entiers, dont les termes constants sont des multiples d'un paramètre entier $n$, forment un *système diophantien linéaire homothétique.* $\| A \|$ désigne l'entier le plus voisin de A (non semi-entier).

De théorèmes, en partie conjecturaux, des Notes précédentes, résulte :

Théorème 1 (conjecture si $K > 2$). — *Le nombre i de points entiers intérieurs à un polyèdre, déduit d'un polyèdre rationnel par une homothétie entière de rapport n, est un polynome mixte de n. De même pour les points entiers périphériques.*

Si le polyèdre est convexe, on obtient le corollaire arithmétique :

Théorème 2 (conjecture si $K > 2$). — *Le nombre de solutions d'un système diophantien linéaire homothétique* (strict, large ou mixte) *est un polynome mixte de son paramètre. Si le domaine primitif du système est* $(1/m)$*-entier, les* $\alpha$ *de tous les termes du polynome sont des multiples entiers de* $2\pi/m$ *inférieurs à* $2\pi$.

1° $P_1$ *est entier.* — Le théorème 1 a été démontré si $P_1$ a moins de quatre dimensions ([5] et [11]) et admis s'il en a plus ([23], hypothèse H), car on a vu qu'en ce cas $i$ est un polynome en $n$.

2° $P_1$ *est* $(1/m)$*-entier* à K dimensions. — On a démontré si $K < 3$ ([24], th. 4) et admis si $K > 3$ ([24], th. 7), que $i$ est un polynome en $n$ pour un reste donné $r$ de $n$ par $m$. $i$ est donc de la forme $\Sigma a_p n^p$, où $a_p$ est une fonction de $n$ de période $m$. Or, par les formules de Bessel on sait former une fonction $a_p(n)$ de la forme $\Sigma a \cos(\alpha n + \beta)$, qui prend pour $n = 0, 1, 2, \ldots, m - 1$ des valeurs données $a_p(0), a_p(1), \ldots, a_p(m-1)$.

*Ex.* 1 : $X - 3Y + 2T = 5n, \quad 3X - Y + 2Z + T = 5n, \quad X, Y, Z, T > 0.$

On a vu ([25], ex. 10) que le nombre de solutions est

$$N = \frac{5n^2}{8} - \frac{5n}{4} + a, \quad \text{où} \quad a = 1, \frac{5}{8}, 1, \frac{9}{8} \quad \text{pour} \quad r = 0, 1, 2, 3.$$

On trouve

$$a = \frac{15}{16} + \frac{(-1)^n}{16} + \frac{1}{4}\cos(n+1)\frac{\pi}{2}.$$

Comme $|a - 1| < 1/2$,

$$N = \left\| \frac{5n(n-2)}{8} \right\| + 1.$$

*Ex. 2 : Combien de points entiers renferme le quadrilatère* $(0, 0)\,(n, 0)\left(\frac{n}{2}, \frac{n}{3}\right)(0, n)$? (2).

$P_1$ est (1/6)-entier. Son aire $S = 5/12$ et pour $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$; $i = 0, 0, 1, 3, 6, 9, 13, 18, 24, 31, 39$. Donc par le théorème 4 [24]

$$i = \frac{5n^2}{12} - \frac{7n}{6} + a, \qquad \text{où} \quad a = 1, \frac{3}{4}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}, 1, \frac{17}{12} \qquad \text{pour} \quad r = 0, 1, 2, 3, 4, 5.$$

On trouve

$$a = \frac{67}{72} - \frac{(-1)^n}{24} - \frac{1}{9}\cos(2n-1)\frac{\pi}{3} + \frac{1}{3}\cos(n+1)\frac{\pi}{3}.$$

Comme $|a - (67/72)| < 1/2$,

$$N = \left\| \frac{5n^2}{12} - \frac{7n}{6} + \frac{67}{72} \right\|.$$

*Ex. 3 :*

$$X + Y < \frac{3n}{4}, \qquad X - Y < \frac{3n}{4}, \qquad -\frac{X}{2} < Y < 2X.$$

On a vu ([25], ex. 4) que $N = (9n^2/32) - an + b$, où

$$a = \frac{5}{8}, \frac{7}{16}, \frac{1}{4}, \frac{1}{16} \qquad \text{et} \qquad b = 1, \frac{5}{32}, \frac{3}{8}, \frac{21}{32} \qquad \text{pour} \quad r = 0, 1, 2, 3.$$

On trouve

$$a = \frac{11 + 3(-1)^n}{32} + \frac{3\sqrt{2}}{16}\cos(2n-1)\frac{\pi}{4}$$

et

$$b = \frac{35 + 9(-1)^n}{64} + \frac{5}{16}\cos\frac{n\pi}{2} - \frac{1}{4}\sin\frac{n\pi}{2}.$$

Comme $|b - (9/16)| < 1/2$,

$$N = \left\| \frac{9n^2}{32} - \left[ 11 + 3(-1)^n + 6\sqrt{2}\cos(2n-1)\frac{\pi}{4} \right] \frac{n}{32} + \frac{9}{16} \right\|.$$

*Cas particulier important.* — Pour le système

$$A_1X_1 + A_2X_2 + \ldots + A_pX_p = n, \qquad X_1, X_2, \ldots, X_p \geqq 0,$$

on peut démontrer le théorème 2 par la méthode d'Euler : $N_0$ est le coefficient de $X^n$ dans le développement en série de $\Pi(1 - X^{A_k})^{-1}$. Dans la décomposition de cette fraction rationnelle en éléments simples un pôle $\varepsilon$, racine de l'unité, figure, s'il est triple par exemple, par

$$\frac{a}{(1-\varepsilon X)^3} + \frac{b}{(1-\varepsilon X)^2} + \frac{c}{1-\varepsilon X}$$

et fournit pour $N_0$ le terme $\varepsilon^3(aC_{n+2}^2 + bC_{n+1}^1 + c)$. *Si les* $A_k$ *sont premiers*

*deux à deux* $N_0$ *est la somme d'un polynome* $f(n)$ *et d'un terme périodique* $\Sigma a \cos(\alpha n + \beta) = \Phi(n)$.

*Remarques.* — 1. Le système strict correspondant se ramène au même type en posant $X_k = x_k - 1$ et $n + \Sigma A_k = n'$, car si $X_k > 0$, $x_k \geqq 0$.

2. Le système $\Sigma A_k X_k < n$, $X_k > 0$, a le même nombre de solutions que $X_{p+1} + \Sigma A_k X_k = n$, $X_k > 0$.

*Ex. 4 :*
$$X + 2Y + 3Z + 5T = n, \qquad X, Y, Z, T \geqq 0,$$
$$f(n) = \frac{1}{30} C^3_{n+3} + \frac{7}{60} C^2_{n+2} + \frac{77}{360} C^1_{n+1} + \frac{21}{80},$$
$$\Phi(n) = \frac{(-1)^n}{16} + \frac{4}{27} \sin\frac{2\pi}{3} \sin(n+1)\frac{2\pi}{3} + \frac{4}{25}\left[\sin\frac{\pi}{5}\sin\frac{2n+1}{5}\pi + \sin\frac{2\pi}{5}\sin\frac{2n+1}{5}2\pi\right].$$

Comme $|\Phi(n)| < 1/2$, $N_0 = \|f(n)\|$ et par la remarque 1, $N = \|f(n-11)\|$.

THÉORÈME 3 (conjecture si $K > 1$). — *Soit* $P_n$ *déduit d'un polyèdre rationnel k-dimensionnel par une homothétie entière de rapport n. Si* $P_n$ *renferme* $f(n)$ *points entiers, il y en a* $(-1)^k f(-n)$ *dans ou sur lui. Sa surface en porte donc* $(-1)^k f(-n) - f(n) = p$.

*Remarque.* — *L'excès* $i + (p/2) - V_n$ *de* $P_n$ *a la parité de* K *et la fonction* $p(n)$ *la parité contraire.*

Si $P_1$ est un polyèdre entier, le théorème 3 a été démontré pour $K < 4$ [22] et admis pour $K \geqq 4$ [23]. Si $P_1$ est rationnel, je l'ai démontré pour $K = 1$. Pour l'exemple 2, il donne

$$p = \frac{7n}{3} + \frac{\sqrt{3}}{9}\sin\frac{2n\pi}{3} + \frac{\sqrt{3}}{3}\sin\frac{n\pi}{3} = \left\|\frac{7n + \sqrt{3}\sin\frac{n\pi}{3}}{3}\right\|$$

qu'on peut aussi établir directement. Corollaire :

THÉORÈME 4 (conjecture si $K > 1$). — *Soit* $f(n)$ *le nombre de solutions d'un système diophantien linéaire homothétique strict et* K *le nombre de dimensions de son domaine primitif. Le système large correspondant a* $(-1)^k f(-n)$ *solutions.*

Si l'on applique cette *loi de symétrie* aux exemples 1, 3, 4, on trouve respectivement

$$N_0 = \left\|\frac{5n(n+2)}{8}\right\| + 1, \qquad N_0 = \left\|\frac{9n^2}{32} + \left[11 + 3(-1)^n + 6\sqrt{2}\cos(2n+1)\frac{\pi}{4}\right]\frac{n}{32} + \frac{9}{16}\right\|,$$
$$N = \|-f(-n)\|.$$

Les deux premières fonctions concordent bien avec les résultats trouvés dans [25] (ex. 10 et 4), et l'on vérifie facilement que la dernière est identique à $\|f(n-11)\|$ trouvée plus haut et donne $N = 0$ pour $n < 11$.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(¹) Suite de la Note [25], *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 643. *Voir* [5], 241, 1955, p. 686; [11], 244, 1957, p. 157; [22], 248, 1959, p. 1096; [23], 248, 1959, p. 1281; [24], 250, 1960, p. 272.

(²) Aucun système d'inéquations n'a pour domaine ce quadrilatère *concave.*

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur un problème posé par G. W. Mackey.* Note (*) de M. **Alain Guichardet**, transmise par M. Gaston Julia.

G. W. Mackey pose le problème suivant [1] : une représentation sans multiplicité d'une ★-algèbre de Banach séparable dans un espace hilbertien séparable peut-elle être décomposée en représentations irréductibles deux à deux non équivalentes ? Ce problème reçoit ici une réponse positive.

Soient A une ★-algèbre de Banach séparable, $\pi$ une représentation de A dans un espace hilbertien séparable $\mathcal{H}$, $\mathcal{A}$ l'algèbre de von Neumann engendrée par $\pi(A)$. On suppose $\mathcal{A}'$ abélienne. Soit $\mathcal{H}=\int_Z^{\oplus}\mathcal{H}(\zeta)\,d\nu(\zeta)$ une décomposition de $\mathcal{H}$ telle que $\mathcal{A}'$ soit l'algèbre des opérateurs diagonalisables, Z étant un espace localement compact à base dénombrable et $\nu$ une mesure positive sur Z.

On sait qu'on peut choisir pour tout $x\in A$ une décomposition

$$\pi(x)=\int^{\oplus}\pi_\zeta(x)\,d\nu(\zeta)$$

de façon que pour presque tout $\zeta$, soit pour $\zeta\in Z'$ de complémentaire négligeable, l'application $x\to\pi_\zeta(x)$ soit une représentation irréductible de A dans $\mathcal{H}(\zeta)$, que nous noterons $\pi_\zeta$.

Proposition. — *Il existe un sous-ensemble $Z''$ de $Z'$ de complémentaire négligeable tel que pour tout couple $(\zeta, \zeta')$ d'éléments distincts de $Z''$ les représentations $\pi_\zeta$ et $\pi_{\zeta'}$ soient non équivalentes.*

Nous dirons que $\zeta\sim\zeta'$ ($\zeta\in Z'$, $\zeta'\in Z'$) si $\pi_\zeta$ et $\pi_{\zeta'}$ sont équivalentes. Pour $\zeta\sim\zeta'$ il existe donc un isomorphisme $\psi_{\zeta,\zeta'}$ de $\mathcal{H}(\zeta)$ sur $\mathcal{H}(\zeta')$ tel que

$$\pi_{\zeta'}(x)\,\psi_{\zeta,\zeta'}=\psi_{\zeta,\zeta'}\,\pi_\zeta(x)\qquad\text{pour tout } x\in A.$$

Soit $T\in\mathcal{A}$, T est limite forte d'une suite $\pi(x_i)$. Soient

$$T=\int^{\oplus}T(\zeta)\,d\nu(\zeta),$$

$$\pi(x_i)=\int^{\oplus}\pi_\zeta(x_i)\,d\nu(\zeta),$$

avec

$$\pi_{\zeta'}(x_i)\,\psi_{\zeta,\zeta'}=\psi_{\zeta,\zeta'}\,\pi_\zeta(x_i)\qquad\text{pour } \zeta\sim\zeta'.$$

Il existe une sous-suite $x_{i_j}$ telle que pour presque tout $\zeta$, soit pour $\zeta\in Z'_T$ de complémentaire négligeable, $\pi_\zeta(x_{i_j})$ converge fortement vers $T(\zeta)$. Pour $\zeta\sim\zeta'$ et $\zeta$ et $\zeta'\in Z'\cap Z'_T$ on a donc :

$$T(\zeta')\,\psi_{\zeta,\zeta'}=\psi_{\zeta,\zeta'}\,T(\zeta).$$

Soit maintenant $(O_n)$ ($n=1, 2, \ldots$) une base d'ouverts de Z; consi-

dérons les fonctions

$$f_n(\zeta) = \begin{cases} 1 & \text{si } \zeta \in O_n \\ 0 & \text{si } \zeta \notin O_n \end{cases}$$

et les opérateurs diagonalisables $T_{f_n}$.

Pour tout $n$ il existe un sous-ensemble $Z_n$ de $Z'$ de complémentaire négligeable tel que :

$$\zeta \sim \zeta' \text{ et } \zeta \text{ et } \zeta' \in Z_n \quad \Rightarrow \quad f_n(\zeta') = f_n(\zeta).$$

L'ensemble $Z'' = \bigcap_n Z_n$ est de complémentaire négligeable et : $\zeta \sim \zeta'$ et $\zeta$ et $\zeta' \in Z''$ entraînent $f_n(\zeta') = f_n(\zeta)$ pour tout $n$; et ceci entraîne $\zeta' = \zeta$ puisque la suite $O_n$ sépare les points de Z.

Corollaire. — *La classe de mesures dans* $\hat{A}$ *associée à la décomposition de* $\pi$ *en représentations irréductibles est standard* [*cf.* ([1])].

(*) Séance du 1er février 1960.

([1]) G. W. Mackey, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 85, 1957, p. 163.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Sur la résolution numérique de l'équation intégrale de Volterra de seconde espèce.* Note (*) de M. **Hubert Oulès**, présentée par M. Léopold Escande.

Établissement d'une formule de départ pour la résolution numérique de l'équation intégrale de Volterra de seconde espèce.

Nous considérons l'équation intégrale de Volterra :

$$\int_{t_0}^{t} \varphi[t, \tau, y(\tau)]\, d\tau + y(t) = f(t)$$

dans laquelle $f(t)$ et $\varphi(t, \tau, y)$ sont des fonctions connues.

Une méthode de calcul [1] des valeurs $y_1$, $y_2$, ..., $y_n$ de $y$ pour les valeurs $t_0 + h$, $t_0 + 2h$, ..., $t_0 + nh$ de $t$ consiste à déterminer d'abord $y_1$ et $y_2$ au moyen d'une formule de départ analogue à celles de Runge Kutta [2] pour les équations différentielles, les valeurs suivantes s'obtenant alors à partir de $y_0$, $y_1$, et d'une valeur améliorée de $y_2$, grâce à des formules dites formules de prédiction et de correction [3].

La précision obtenue sur les valeurs de $y_2$, $y_3$, ..., $y_n$ est fonction de celle qu'on peut espérer sur $y_1$.

La formule de départ proposée par M. Aparo donne $y_1$ avec une erreur du quatrième ordre en $h$, mais il y apparaît le terme

$$\frac{h^3}{12}(f'' - 2\varphi'_t)\varphi'_y.$$

La nécessité de calculer les dérivées des fonctions $f$ et $\varphi$ complique l'emploi de ce procédé dans le cas où $f$ et $\varphi$ sont analytiquement connues, et conduit à des calculs beaucoup plus délicats lorsque ces fonctions sont données par des tables de leurs valeurs.

Nous allons décrire une méthode permettant d'améliorer cette formule de départ, de telle sorte que le terme ci-dessus disparaisse.

Nous cherchons une valeur approchée $\bar{y}_1$ de $y_1$ sous la forme

$$\bar{y}_1 = f_0 + A_0 k_0 + A_1 k_1, \tag{1}$$

avec

$$\left\{\begin{aligned} k_0 &= f(t_0 + h) - f_0 - h\varphi(t_0 + h, t_0, f_0),\\ h_0 &= f(t_0 + \alpha_0 h) - f_0 - \alpha_0 h\varphi(t_0 + \alpha_0 h, t_0 + \beta_0 h, f_0 + \gamma_0 k_0),\\ k_1 &= f(t_0 + h) - f_0 - h\varphi(t_0 + h, t_0 + a_1 h, f_0 + b_1 h_0 + c_1 k_0). \end{aligned}\right. \tag{2}$$

Pour cela, nous déterminons les valeurs à donner aux coefficients $A_0$, $A_1$, $\alpha_0$, $\beta_0$, $\gamma_0$, $a_1$, $b_1$ et $c_1$ de telle sorte que le développement en série de Taylor de $\bar{y}_1 - y_1$ commence par un terme en $h^4$.

On trouve

$$\begin{aligned} y_1 = f_0 + h(f' - \varphi) &+ \frac{h^2}{2}[f'' - 2\varphi'_t - \varphi'_\tau - (f' - \varphi)\varphi'_y] \\ &+ \frac{h^3}{6}[f''' - 3\varphi''_{t^2} - 3\varphi''_{t\tau} - \varphi''_{\tau^2} - 3(f' - \varphi)\varphi''_{ty} - 2(f' - \varphi)\varphi''_{\tau y} \\ &\qquad - (f' - \varphi)^2\varphi''_{y^2} - (f'' - 2\varphi'_t)\varphi'_y - \varphi'_\tau\varphi'_y - (f' - \varphi)\varphi'^2_y] + Ah^4 \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} \bar{y}_1 = f_0 + h(A_0 + A_1)(f' - \varphi) &+ \frac{h^2}{2}[(A_0 + A_1)(f'' - 2\varphi'_t) \\ &\qquad - 2a_1A_1\varphi'_\tau - 2(\alpha_0 b_1 + c_1)A_1(f' - \varphi)\varphi'_y] \\ &+ \frac{h^3}{6}[(A_0 + A_1)(f''' - 3\varphi''_{t^2}) - 6a_1A_1\varphi''_{t\tau} - 3a_1^2A_1\varphi''_{\tau^2} - 6(\alpha_0 b_1 + c_1)A_1(f' - \varphi)\varphi''_{ty} \\ &\qquad - 6a_1(\alpha_0 b_1 + c_1)A_1(f' - \varphi)\varphi''_{\tau y} \\ &\qquad - 3(\alpha_0 b_1 + c_1)^2A_1(f' - \varphi)^2\varphi''_{y^2} - 3(\alpha_0^2 b_1 + c_1)A_1(f'' - 2\varphi'_t)\varphi'_y \\ &\qquad - 6\alpha_0\beta_0 b_1A_1\varphi'_\tau\varphi'_y - 6\alpha_0\gamma_0 b_1A_1(f' - \varphi)\varphi'^2_y] + Bh^4. \end{aligned}$$

On obtient ainsi les équations

$$\begin{gathered} A_0 + A_1 = 1, \qquad 2a_1A_1 = 1, \\ 2(\alpha_0 b_1 + c_1)A_1 = 1, \qquad 3a_1^2A_1 = 1, \\ 3a_1(\alpha_0 b_1 + c_1)A_1 = 1, \qquad 3(\alpha_0 b_1 + c_1)^2A_1 = 1, \\ 3(\alpha_0^2 b_1 + c_1)A_1 = 1, \qquad 6\alpha_0\beta_0 b_1A_1 = 1, \\ 6\alpha_0\gamma_0 b_1A_1 = 1 \end{gathered}$$

qui admettent pour solution

$$\begin{aligned} &A_0 = \frac{1}{4}, \qquad A_1 = \frac{3}{4}, \\ &\alpha_0 = \frac{1}{2}, \qquad \beta_0 = \frac{1}{2}, \qquad \gamma_0 = \frac{1}{2}. \\ &a_1 = \frac{2}{3}, \qquad b_1 = \frac{8}{9}, \qquad c_1 = \frac{2}{9}. \end{aligned}$$

Les formules (1) et (2) s'écrivent donc

$$\bar{y}_1 = f_0 + \frac{1}{4}k_0 + \frac{3}{4}k_1 \tag{3}$$

avec

$$\left\{\begin{aligned} k_0 &= f(t_0 + h) - f_0 - h\varphi(t_0 + h, t_0, f_0), \\ h_0 &= f\left(t_0 + \frac{h}{2}\right) - f_0 - \frac{h}{2}\varphi\left(t_0 + \frac{h}{2}, t_0 + \frac{h}{2}, f_0 + \frac{k_0}{2}\right), \\ k_1 &= f(t_0 + h) - f_0 - h\varphi\left(t_0 + h, t_0 + \frac{2}{3}h, f_0 + \frac{8}{9}h_0 + \frac{2}{9}k_0\right). \end{aligned}\right. \tag{4}$$

Ces formules, aussi précises que celles qu'expose M. Aparo, sont plus simples à appliquer, et peuvent aisément se généraliser à un ordre supérieur. Dans une publication ultérieure nous donnerons des formules générales permettant d'obtenir les valeurs de départ $y_1$ et $y_2$ avec une erreur en $h^n$.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) ENZO APARO, *Sulla risoluzione numerica delle equazioni integrali di Volterra di seconda specie*, Instituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo, Roma, 10 janvier 1957.

(2) Cours de M. Kuntzman professé à l'Université de Grenoble.

(3) W. E. MILNE, *Numerical Solution of Differential Equations*, John Wiley and Sons, New-York, 1953.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Deux nouvelles extensions du mouvement brownien.* Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Aux nos 1 et 2, nous étudierons ce qu'on peut appeler la courbe du mouvement brownien dans l'espace de Hilbert. Cet exposé se suffit à lui-même et ne sera pas développé ailleurs. Le no 3 résume au contraire un travail en cours d'impression. Il s'agit du mouvement brownien fonction d'un point de la sphère de Riemann.

1. Soient $X^{*}_{N,n}(t) = \sqrt{N}\, X_{N,n}(t)$ $(n = 1, 2, \ldots, N)$ N déterminations indépendantes de la fonction de Wiener. Soit $\Gamma_N$ la courbe de l'espace euclidien $R^N$ lieu du point $A_N(t)$ de coordonnées $X_{N,1}(t), \ldots, X_{N,N}(t)$. Des propriétés bien connues de cette courbe conduisent à la limite, pour N infini, à appeler courbe du mouvement brownien dans l'espace de Hilbert une courbe $\Gamma$, lieu d'un point $A(t)$, ayant les propriétés suivantes :

*a.* Chacune des coordonnées $X_n(t)$ de $A(t)$ est presque sûrement nulle [en effet $X_{N,n}(t)$ tend en probabilité vers zéro, et cela uniformément dans tout intervalle fini; nous supposons que $A_N(0)$ soit l'origine O].

*b.* La distance $OA(t)$, limite en probabilité de $OA_N(t)$, est $\sqrt{|t|}$ ; de même la distance $A(t)A(t')$ est $\sqrt{|t'-t|}$. On en déduit que deux arcs disjoints de $\Gamma$, contigus ou non, sont sous-tendus par des cordes dont les directions sont rectangulaires.

Faisant d'abord abstraction de *a*, on reconnaît par la propriété *b* une courbe que nous avons déjà considérée (¹) en cherchant une représentation symbolique dans l'espace de Hilbert de la fonction $X(t)$ de Wiener. Elle est liée à $X(t)$ par la formule

$$OA(t).OA(t') = E\{X(t)X(t')\},$$

où le premier membre est un produit intérieur. Rappelons ses principales propriétés :

1° La forme de la courbe est bien déterminée; son orientation dépend seule du choix d'une infinité de directions, deux à deux rectangulaires. Tous les points jouant le même rôle, elle peut glisser sur elle-même, comme une hélice de l'espace ordinaire. Ce glissement implique un mouvement de rotation, continu en ce sens que chaque droite D liée à la courbe a un mouvement continu, mais non uniformément continu par rapport à D. Quelque petit que soit $\tau > 0$, les directions liées à un arc $A(t)A(t')$ $(|t'-t| \leqq \tau)$ tournent d'un angle droit pendant le temps $\tau$.

2° Désignons par $\Pi$ (resp. $\Pi_A$, $\Pi'_A$ et $\Pi_{A,B}$) l'intersection de toutes les variétés linéaires contenant la courbe $\Gamma$ (resp. l'arc qui précède A, l'arc qui suit A et l'arc AB). $\Pi_A$ et $\Pi'_A$ sont orthogonaux, sans autre point commun que A. Dans le mouvement décrit au 1°, $\Pi_A$ gagne pendant n'importe quel intervalle de temps une infinité de dimensions, perdues par $\Pi'_A$.

De même, si A précède B, $\Pi_A$, $\Pi_{A,B}$, $\Pi'_B$ sont orthogonaux, sans autre point commun que A pour $\Pi_A$ et $\Pi_{A,B}$, et B pour $\Pi_{A,B}$ et $\Pi'_B$. L'arc AB est situé dans $\Pi_{A,B}$, sur la surface de la sphère de diamètre AB, et $\Pi_A$ et $\Pi'_B$ sont tangents à cette sphère.

3° La variété linéaire à $n-1$ dimensions qui contient $n$ points donnés de $\Gamma$ ne recoupe $\Gamma$ en aucun autre point.

4° Pour qu'une fonction $f(t)$, s'annulant avec $t$, mesure la projection de OA $(t)$ sur une droite convenablement choisie dans $\Pi$, il faut et il suffit qu'elle soit absolument continue et que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f'^2(t)\,dt = 1.$$

2. Revenons à l'énoncé *a*. Il semble être en contradiction avec ce qui précède. Si en effet chaque $X_n(t)$ est presque sûrement nul, tous sont presque sûrement nuls, et la distance OA $(t)$ est nulle. En réalité, c'est un passage à la limite qui nous a suggéré les énoncés *a* et *b*. Or la limite d'une loi de probabilité peut n'être pas une vraie loi; si la limite existe, la probabilité peut cesser d'être complètement additive. C'est ce qui a lieu, et l'on ne fait que retrouver les propriétés connues de la sphère $OA = \sqrt{|t|}$ sur laquelle A $(t)$ est choisie au hasard. Sur cette sphère, il n'y a pas de mesure de Lebesgue, et dire que $x_1$ est presque sûrement nul signifie seulement que n'importe quel voisinage du plan $x_1 = 0$ comprend une fraction de la surface totale arbitrairement voisine de l'unité. Un énoncé analogue peut s'appliquer simultanément à un nombre fini quelconque de plans $x_n = 0$, mais non à tous. L'énoncé *a* signifie donc simplement que le plan $\Pi$, défini par une infinité de directions choisies au hasard et presque sûrement deux à deux orthogonales, n'est qu'une partie négligeable de $\Omega$, et que les indices des $X_n(t)$ qui ne sont pas nuls ne forment qu'une partie négligeable de la suite des nombres entiers.

Bien qu'il s'agisse de la même courbe, ces circonstances distinguent essentiellement notre point de vue actuel de celui du travail cité. Ici $\Omega$ est donné d'avance. Dans ce travail, il était construit en fonction des besoins et coïncidait avec ce que nous appelons ici $\Pi$.

3. Soient $\Sigma$ la surface d'une sphère de rayon R dans l'espace euclidien à N dimensions, $r$(A, B) la distance, comptée sur cette surface, de deux de ses points A et B, et S (A) la demi-sphère $r(A, M) \leq \pi R/2$. Posons

$$X(A) = \int_{S(A)} \xi_M \sqrt{dS}, \tag{1}$$

c'est-à-dire que X (A) est une fonction aléatoire laplacienne, semi-réduite, et de covariance

$$E\{X(A)\,X(B)\} = m[S(A) \cap S(B)] \qquad (m = \text{mesure}). \tag{2}$$

On a

$$X(A) - X(B) = c\xi\sqrt{r(A, B)}, \tag{3}$$

c'est-à-dire que X (A) est, au facteur $c$ près, la fonction du mouvement brownien fonction du point A de Σ.

La formule évidente

$$X(A) + X(A') = \int_{\Sigma} \xi_{M} \sqrt{dS} = \text{Cte}, \qquad (4)$$

où AA′ est un diamètre, distingue essentiellement cette fonction de la fonction analogue relative au plan.

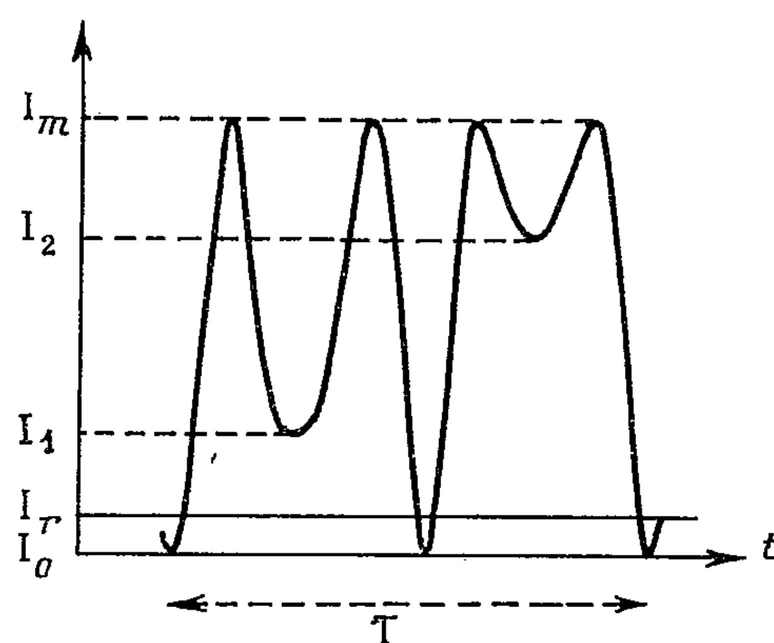
Notre méthode est un peu analogue à celle de N. N. Tchentsov ([2]) pour le plan, mais beaucoup plus simple. Il semble même que c'est en considérant le plan comme limite de la sphère qu'on obtient, pour le plan, la démonstration la plus simple du théorème d'existence de X (A), que nous avions déduit autrefois d'un théorème de I. J. Schœnberg.

([1]) P. Lévy, *Ann. Éc. Norm. sup.*, 73, 1956, p. 121-156, not. p. 123-128.

([2]) N. N. Tchentsov, *On M. Lévy's many parameters Brownian motion and generalised white noise. Calcul des probabilités et ses applications* (*Teor. veroy.*), 2, 1957, p. 281-282.

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Mesure des caractéristiques mécaniques et photoélastiques d'un matériau plastique soumis à des efforts sinusoïdaux à basse fréquence (inférieure à 50 Hz).* Note (*) de MM. **Alexis Lagarde** et **Raymond Jacquesson**, transmise par M. Robert Mazet.

1. Méthode expérimentale. — Un barreau d'araldite vertical d'épaisseur et de section constantes est soumis à l'une de ses extrémités et suivant son axe, par l'intermédiaire d'un dispositif électromagnétique muni d'une barre élastique de compensation, à une contrainte périodique dont nous avons vérifié le caractère sinusoïdal $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$, ($\sigma_0$ mesuré, $\sigma_0 \leqq 0{,}17\ \text{kg/mm}^2$). Les têtes d'encastrement du barreau jouent le rôle de dynamomètres grâce à des extensomètres à fils résistants.




1° *Étude extensométrique.* — D'autres extensomètres à fil résistant collés suivant l'axe et la direction perpendiculaire en un point intermédiaire P de l'éprouvette permettent la mesure, en ce point, des élongations longitudinales $\varepsilon_l$ et transversales $\varepsilon_t$.

2° *Étude photoélastique par photomultiplicateur.* — Le barreau est éclairé normalement à son plan par un faisceau de lumière parallèle monochronomatique d'intensité constante. L'observation s'effectue, soit en lumière rectiligne à 45° de la verticale, soit en lumière circulaire (quarts d'onde croisés). L'image du modèle est formée au niveau d'un diaphragme réglable qui permet d'envoyer sur un photomultiplicateur la lumière transmise par une petite surface du modèle.

Le photomultiplicateur fournit une tension proportionnelle à l'intensité lumineuse reçue. La courbe périodique ci-dessous I ($t$) est un des aspects des enregistrements obtenus pendant une période. $I_0$, niveau à l'extinction totale; $I_m$, niveau maximal; $I_r$, intensité lumineuse transmise par le matériau au repos. Du fait de la présence des contraintes résiduelles même faibles, on a $I_r > I_0$ et $I_1 \neq I_2$.

2. Résultats. — 1° Les extensomètres montrent que la déformation longitudinale est sinusoïdale et légèrement déphasée d'avec la contrainte.

Le déphasage mesuré, indépendant de la fréquence, est de $2.10^{-2}$ rad à 20 % près. La méthode de mesure suppose que le fil résistant de l'extensomètre se déforme en phase avec le matériau sous-jacent.

Si la contrainte au point P est de la forme $\sigma = E\varepsilon_l + \mu(\partial/\partial t\,\varepsilon_l)$ on est conduit, à la précision des mesures, à un angle d'amortissement constant pour le matériau, $\theta = \mu\omega/2E = 10^{-2}$ ($\omega$, pulsation).

L'amplitude de la déformation est proportionnelle à l'amplitude de la contrainte. Le rapport de ces deux amplitudes est indépendant de la fréquence. Le coefficient de rigidité dynamique est donc le même en traction qu'en compression et est indépendant de la fréquence dans les limites étudiées. On a trouvé $E = 340 \pm 20$ kg/mm². (Avec le coefficient de jauges donné par le constructeur.)

La déformation transversale est sinusoïdale et en opposition de phase avec la déformation longitudinale. Le rapport de ces deux déformations ne varie pas avec la fréquence. On a trouvé $\nu = 0{,}33 \pm 0{,}02$.

2° La courbe I ($t$) présente au cours d'une période deux parties distinctes correspondant respectivement à la compression et à la traction, chacune admettant un axe de symétrie. On considère, avec la détermination convenable, les valeurs $\varphi_1$ et $\varphi_2$ définies par

$$\varphi_1 = \arc \sin\sqrt{\frac{I_1}{I_m}}, \qquad \varphi_2 = \arc \sin\sqrt{\frac{I_2}{I_m}}.$$

Dans un plan $\sigma_0$, $\varphi$ on associe à chaque valeur de $\sigma_0$ les deux points définis respectivement par $\sigma_0$, $\varphi_1$ et $-\sigma_0$, $-\varphi_2$. En un point donné de l'éprouvette *tous les points* $\sigma_0$, $\varphi$ *obtenus pour différents* $\sigma_0$ *sont sur une droite* qui ne passe en général pas par l'origine. A différents points du modèle correspondent quelquefois des droites distinctes (par suite des contraintes résiduelles différant d'un point à l'autre), mais toujours parallèles.

L'intensité lumineuse transmise obéit donc à une loi de la forme $I = I_m \sin^2(K\sigma_0 + \varphi_r)$.

$\varphi_r$, quantité algébrique dépendant des contraintes résiduelles.

La pente de la droite permet de déterminer K et par suite la constante photoélastique C au sens habituel.

L'expérience montre que C est indépendant de la fréquence.

Si l'on utilise la lumière circulaire, les axes des quarts d'onde étant croisés, le niveau minimal d'intensité lumineuse au cours de la vibration est supérieur au niveau $I_0$.

3° Un essai statique en traction a été effectué pour de petites élongations ($|\varepsilon_l| < 6.10^{-4}$) assez rapidement pour que l'effet de la réactivité soit inappréciable. L'élongation est une fonction linéaire de la contrainte. Les courbes charge et décharge coïncident.

Les valeurs obtenues pour E, $\nu$ et C sont les mêmes qu'au cours des essais dynamiques.

La superposition des contraintes résiduelles et de la contrainte appliquée $\sigma$ est un état représenté à chaque instant par un cercle de Mohr permettant facilement l'interprétation de la courbe I ($t$). On déduit que la mesure de $\sigma_0$ peut se faire, sans avoir à tenir compte des contraintes résiduelles, en considérant la demi-somme $(\varphi_1 + \varphi_2)/2 = (\pi C e \sigma_0)/\lambda$ ($e$, épaisseur du barreau; $\lambda$, longueur d'onde).

L'intérêt de la mesure des intensités lumineuses réside dans la possibilité d'obtenir sur les appareils de mesure des indications notables pour des efforts petits pour lesquels la linéarité efforts-déformations est valable.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Déformation plastique et recristallisation de polycristaux de fer.* Note de M. **Bernard Jaoul** et Mme **Danièle Gonzalez**, transmise par M. René Perrin.

Les courbes de traction des polycristaux de fer ont, au-delà de la limite élastique, une forme parabolique jusqu'à un allongement de l'ordre de 8 %, pour lequel elles commencent à s'infléchir. Le mécanisme qui se développe alors ne présente pas les mêmes caractéristiques que dans les métaux cubiques à faces centrées, mais le point de transition correspond cependant à l'écrouissage critique de recristallisation.

Les courbes de déformation plastique des métaux de structure cubique à faces centrées se composent d'une portion parabolique d'exposant voisin de 1/2 suivie, dans le cas des déformations à basse température, d'une portion linéaire de pente égale au 1/100e du module élastique (1). A partir d'un certain allongement, que nous avions appelé « allongement de transition » (2) car il correspond au passage à un nouveau mécanisme de déformation, les courbes s'infléchissent et prennent la forme d'une parabole à faible exposant. A cet allongement de transition sont liées diverses propriétés du métal dues à l'apparition de glissements déviés (3), phénomène lié à la limite des fluages rapides et l'écrouissage critique de recristallisation.

Nous avons recherché si ces caractéristiques pouvaient être retrouvées dans un métal de structure cubique centrée, le fer, dont le mécanisme de déformation est différent, les plans de glissement n'étant pas définis cristallographiquement. Nous avons étudié la forme des courbes de traction d'éprouvettes de fer Armco décarburé (teneur en carbone inférieure à 1/1000e pour 100) de diverses grosseurs de grain, depuis des monocristaux jusqu'à des échantillons à grains de 25 $\mu$ de diamètre moyen.

La limite élastique varie largement en fonction de la grosseur du grain : elle passe de 3 kg/mm² pour les monocristaux (4) à plus de 20 kg/mm² pour les grains les plus fins, alors que dans un métal comme l'aluminium elle ne varie que dans un rapport de 2,5. Ces valeurs de limite élastique sont cependant trop faibles pour qu'un palier apparaisse, sauf pour les grains les plus fins, et nous avons cherché à déterminer la variation d'un coefficient d'écrouissage en fonction de la déformation. Pratiquement, nous avons mesuré la pente des courbes rationnelles, ce qui donne directement le taux d'écrouissage $d\sigma/d\varepsilon$ (5).

Nous avons constaté que, comme dans le cas des métaux cubiques à faces centrées, la courbe dérivée se composait de deux droites, la première de pente comprise entre — 0,2 et — 0,4, la seconde de pente voisine de — 1 (*fig.* 1). Mais nous n'avons trouvé aucune variation systématique en fonction de la grosseur du grain, de la vitesse de déformation ou de la température. Toutes les courbes ont donc des formes comparables, repré-

sentables approximativement par les deux relations

$$\sigma = \sigma_0 + 60\,\varepsilon^{0,7} \quad \text{pour} \quad 0 < \varepsilon < 8\,\%,$$
$$\sigma = \sigma'_0 + 60\,\varepsilon^{0,2} \quad \text{pour} \quad \varepsilon > 8\,\%,$$

les tensions $\sigma$ étant exprimées en kilogrammes par millimètre carré. L'allongement au point de transition varie entre 7 et 9 %, la tension correspondante entre $(\sigma_0 + 7)$ et $(\sigma_0 + 11)$ kg/mm² et la pente de la courbe, c'est-à-dire le taux de consolidation, entre 85 et 110 kg/mm².

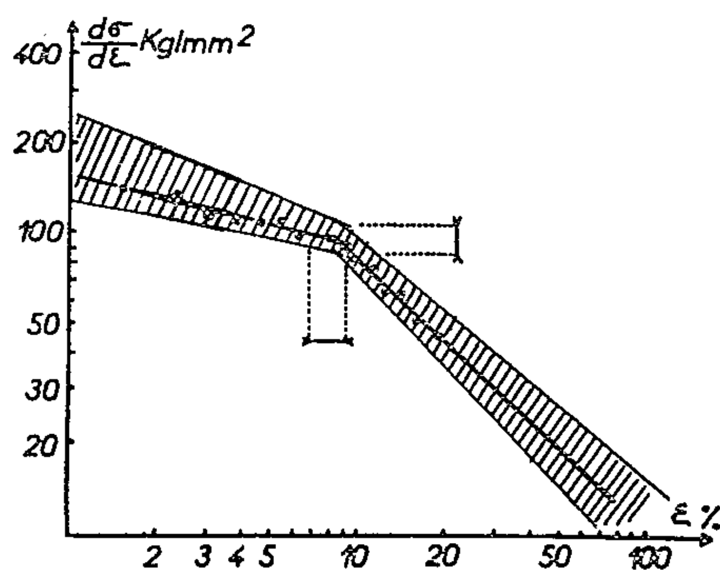



Fig. 1.

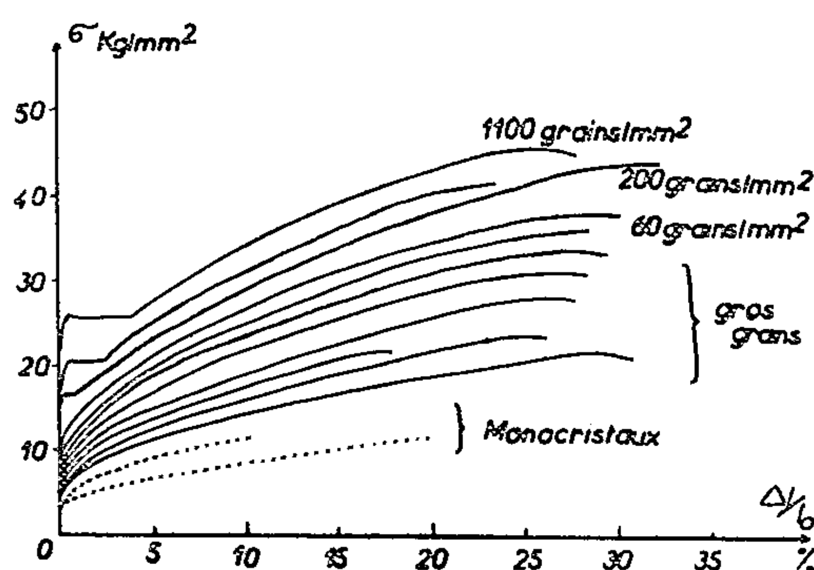



Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de la pente des courbes de consolidation en fonction de l'allongement.

Fig. 2. — Courbes de traction de polycristaux de fer Armco de diverses grosseurs de grain.

Le fait que les courbes de traction restent toutes parallèles (*fig.* 2), le seul facteur variant systématiquement étant la limite élastique, montre que la consolidation observée est principalement d'origine intracristalline, les joints de grains n'apportant pas de contribution à l'augmentation d'écrouissage. Le mécanisme de déformation d'un grain pris dans un agrégat est d'ailleurs assez comparable à celui d'un monocristal; la figure 3 montre que le nombre de systèmes de glissement intervenant dans chaque grain reste très faible, contrairement à ce qu'on observe dans les métaux cubiques à faces centrées. Il s'ensuit de très fortes distorsions localisées près des joints; leur apparition est responsable de l'augmentation rapide de la limite élastique avec le nombre de grains et le comportement de ces zones doit faire intervenir un terme de viscosité, la vitesse de déformation ayant une forte influence sur la limite élastique et la densité de joints n'intervenant plus dans l'écrouissage.

L'inflexion de la courbe ne peut être attribuée au même phénomène que dans l'aluminium, c'est-à-dire l'apparition de glissements déviés, puisque ceux-ci se développent dès l'origine de la déformation. Cependant, la consolidation, depuis la limite élastique, ne variant pas systématiquement, on peut supposer que la tension atteinte est suffisante pour

entraîner une réorganisation locale des dislocations bloquées; dans ce cas, l'inflexion de la courbe pourrait correspondre à l'écrouissage critique permettant une recristallisation par recuit en phase α. Sur une quarantaine d'éprouvettes étirées de diverses quantités, toutes celles qui avaient dépassé l'allongement de transition ont recristallisé au cours du traitement, tandis que les autres ont gardé leurs grains fins en donnant encore un très fort astérisme aux rayons X.



Fig. 3.

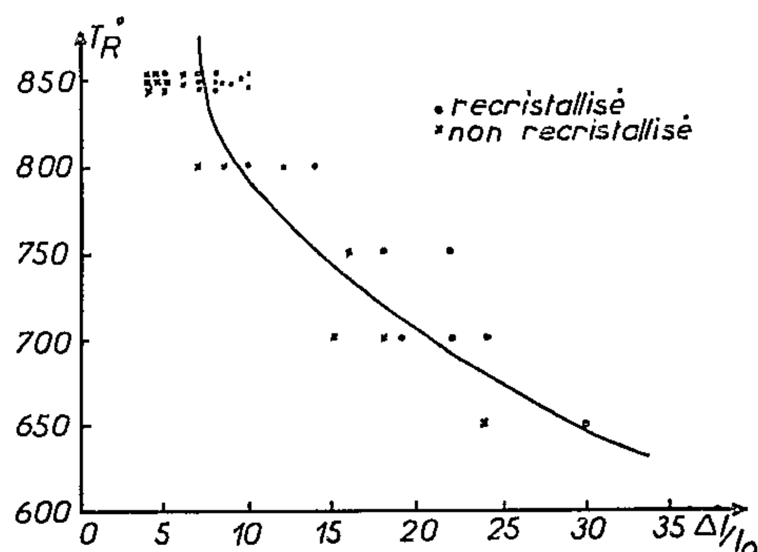



Fig. 4.

Fig. 3. — Lignes de glissement à la surface d'un polycristal (G × 150).

Fig. 4. — Variation de l'écrouissage critique en fonction de la température de recristallisation.

D'autre part, les éprouvettes ayant subi des déformations égales ou supérieures à l'allongement critique recristallisent à des températures d'autant plus basses que la déformation a été plus élevée (*fig.* 4).

Cette valeur de l'écrouissage critique des polycristaux de fer décarburé, qui est de l'ordre de 7 à 8 %, donc relativement élevée, est à comparer aux valeurs couramment observées dans le cas d'un fer plus chargé en carbone et qui se situeraient aux environs de la fin du palier ([6]). Dans la préparation de nos monocristaux ([4]), nous avons d'ailleurs effectué, avant décarburation, un écrouissage critique de 3,5 %. Cet effet d'une impureté est donc l'inverse de celui que nous avions constaté d'une manière générale avec l'aluminium ([3]); cela montre le mécanisme très particulier qui intervient dans le développement des bandes de Piobert-Lüders.

([1]) B. JAOUL, *J. Mech. and Phys. of Solids*, 5, 1955, p. 95.

([2]) C. CRUSSARD et B. JAOUL, *Rev. Metall.*, 47, 1950, p. 589.

([3]) B. JAOUL, *Thèse*, 1952.

([4]) B. JAOUL et D. GONZALEZ, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1932.

([5]) Les courbes de traction de fer présentant une limite élastique relativement élevée, il n'est pas possible de négliger la limite élastique en les représentant par une relation du type $\sigma = A\varepsilon^m$.

([6]) E. SCHMID et W. BOAS, *Kristallplastizität*, Berlin, 1935.

ASTRONOMIE. — *Sur quelques résultats obtenus à l'Observatoire Lick avec la caméra électronique.* Note de MM. **Merle Walker**, **André Lallemand** et **Maurice Duchesne**, présentée par M. André Danjon.

Une caméra électronique mise au point à l'Observatoire de Paris a fonctionné à l'Observatoire Lick (Californie). Elle a permis d'obtenir des photographies directes d'objets avec le grand réfracteur de 0,9 m. Une série de spectres ont été obtenus avec le grand télescope de 3 m. Les spectres du noyau de la nébuleuse M 31 ont permis de mettre en évidence une rotation rapide du noyau ($5,2.10^5$ années), de déterminer sa masse $1,3.10^7$ et son rapport masse-luminosité 3,6 en unités solaires.

MM. C. D. Shane et A. E. Whitford, Directeurs de l'Observatoire Lick en Californie nous avaient demandé d'installer et de faire fonctionner à l'Observatoire Lick la caméra électronique mise au point à l'Observatoire de Paris [1]. Cette installation et les observations ont été faites pendant les mois de septembre et octobre 1959 avec le concours de la Fondation Alexander E. Morrison et de la National Science Foundation.

Nous nous proposons de donner ici quelques résultats obtenus au cours de ces essais :

— Une première série d'observations a été faite en utilisant le grand réfracteur de 0,91 m (36 in.). L'image focale donnée par la lunette était reçue sur la photocathode de la caméra électronique, des plaques corpusculaires enregistraient l'image électronique.

Pour atténuer l'effet du spectre secondaire un filtre G. G. 11 Schott de 3 mm d'épaisseur était interposé sur le trajet du faisceau. On a constaté qu'une bande spectrale plus étroite était nécessaire afin d'améliorer la qualité des images et un filtre O. G. 1 Schott de 3 mm d'épaisseur a été utilisé. On se proposait de déterminer la magnitude limite qu'on pouvait atteindre par ce procédé. Naturellement cette magnitude dépend de la qualité des images et cette expérience n'a un sens que pour des conditions atmosphériques particulièrement bonnes. D'autre part, la large sensibilité spectrale des cathodes est mal utilisée avec le filtre G. G. 11 et encore moins avec le filtre O. G. 1 qui a une bande passante encore plus étroite; on se trouvait donc dans d'assez mauvaises conditions pour enregistrer des étoiles très faibles.

Au cours de la nuit du 2 octobre 1959 (T. U.) l'agitation des images avait une valeur repérée par le nombre 2 dans une échelle s'étendant de 1 à 5; nous avons pu enregistrer avec le filtre G. G. 11 en 45 m de pose l'amas globulaire M 15 et la magnitude limite était voisine de 18. Le diamètre des images stellaires sur la plaque corpusculaire était alors de 2",4 correspondant en partie à l'agitation atmosphérique et en partie au spectre secondaire. Dans la nuit du 7 octobre 1959 (T. U.) l'agitation atmosphérique correspondait à la valeur 3 dans l'échelle indiquée. Avec le filtre O.G. 1

et 25 m de pose sur l'amas M 15 la magnitude limite était voisine de 17,5. Le diamètre des images stellaires avait la valeur 0",8 sur la plaque corpusculaire. Malgré l'amélioration des conditions atmosphériques la perte de lumière occasionnée par le filtre O. G. 1 n'a pas permis de reculer la magnitude limite. Le résultat le plus important acquis au cours de ces observations a été de constater que, grâce à la grande longueur focale de l'instrument, le noircissement de la plaque à électrons produit par la lumière du ciel nocturne et par l'émission parasite de la cathode n'était pas encore gênant avec une pose de 72 m.

— Dans une deuxième série d'essais nous avons utilisé le grand télescope de 3 m (120 in.). La caméra était montée au foyer du spectrographe de 50 cm (20 in.). La dispersion était de 48 Å/mm sur la photocathode, la région spectrale utilisée était celle des raies H et K du calcium; malheureusement dans cette région les photocathodes utilisées avaient une sensibilité assez faible et le gain obtenu par rapport à une plaque 103 *a*O Kodak n'était que de 20 à 25.

Parmi les objets qui ont été observés, le noyau de la nébuleuse d'Andromède (M 31) nous a fourni des résultats remarquables; l'étude de cet objet nous avait été recommandée par G. H. Herbig.

Plusieurs spectres ont été obtenus, l'un avec une pose de 15 m et de très bonnes conditions atmosphériques; l'agitation des images était 0",5. Deux autres spectres ont été obtenus en 2 et 45 m avec une agitation de 1 à 2". Nous nous proposions d'enregistrer le spectre du noyau et celui du halo qui entoure ce noyau. Cette observation est difficile, l'échelle au foyer coudé est de 1",9 par millimètre, le noyau est quasi ponctuel et la luminosité du halo est très faible devant celle du noyau, mais la caméra électronique est un récepteur dont la réponse est linéaire dans un très grand intervalle et nous avons pu obtenir sur le même cliché à la fois le spectre du noyau et celui du halo. Sur les poses de 15 et 45 m l'inclinaison des raies H et K du calcium est remarquablement nette; la mesure de cette inclinaison permet de déterminer les vitesses radiales et nous avons trouvé le plus grand déplacement des raies à 2",19 du centre avec une vitesse de 87 km/s. Du centre jusqu'à 2",2 la vitesse est proportionnelle à la distance; au-delà de 2",2, la vitesse décroît rapidement. Tout se passe comme si le noyau tournait en masse autour de son centre.

En admettant pour M 31 un module de distance $m - \mathrm{M} = 24{,}2$ on trouve que le rayon du noyau qui participe à la rotation en masse est de 7,4 pc. Sa période de rotation est de $5{,}2.10^5$ années. Cette rotation est remarquablement rapide. La masse est de $1{,}3.10^7$ fois la masse du Soleil. L'un de nous (M. F. Walker) a pu obtenir au télescope Crossley la magnitude dans le système U. B. V. correspondant à ce noyau en rotation, ce qui a permis d'obtenir le rapport masse-luminosité $m/\mathrm{L_B} = 3{,}6$ avec des unités rapportées au Soleil.

Ce travail a été effectué avec la coopération et l'assistance de M. G. H. Herbig pour les réglages optiques, de MM. D. J. Ludden et R. Greeby pour les réalisations mécaniques et l'adaptation de la caméra électronique sur les instruments.

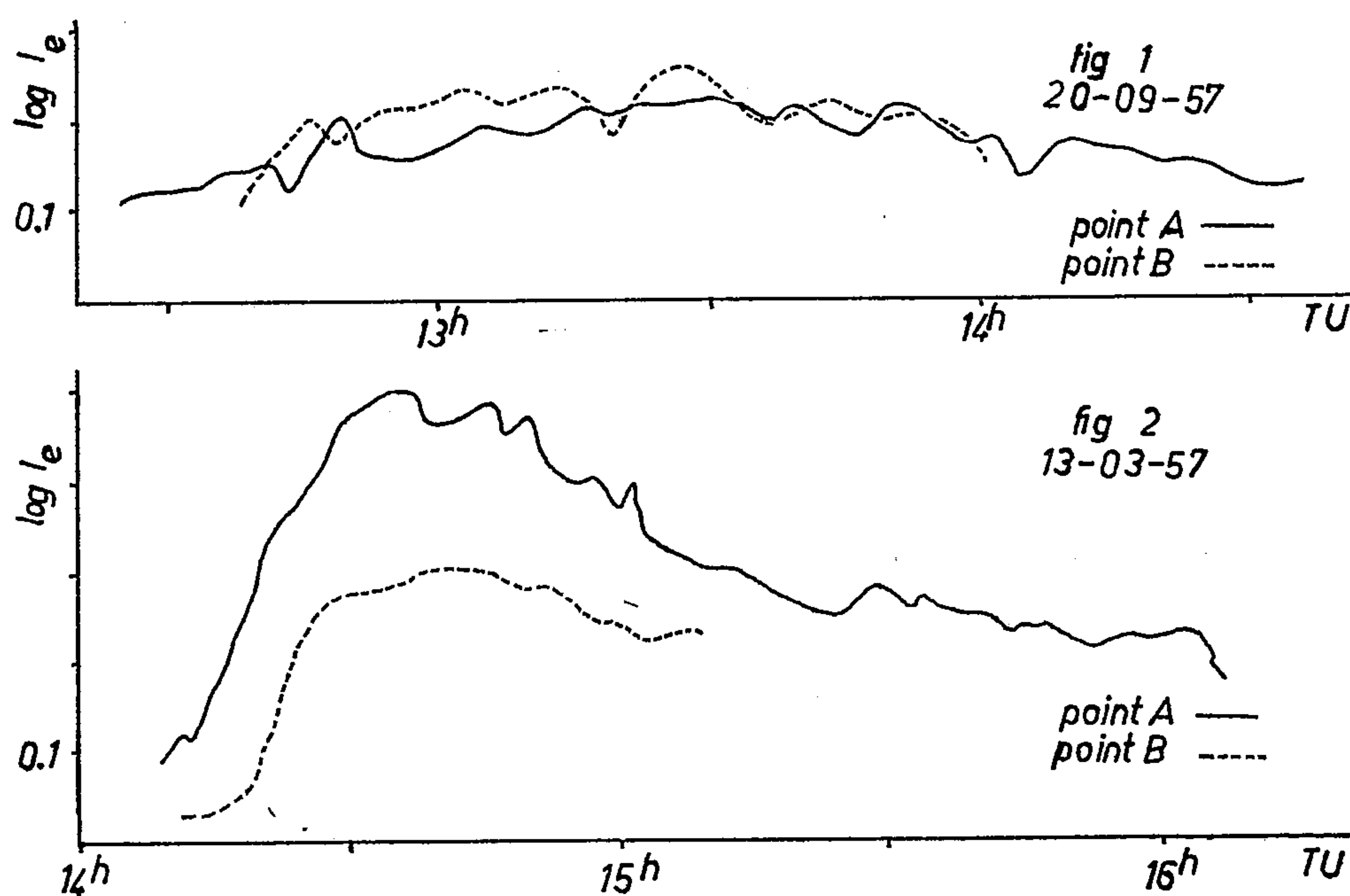
(1) A. LALLEMAND, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 990; A. LALLEMAND et M. DUCHESNE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2624.

*(Lick Observatory et Observatoire de Paris.)*

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur la photométrie des facules éruptives associées avec les disparitions brusques des filaments solaires.* Note (*) de M. **Zadig Mouradian**, présentée par M. André Danjon.

Étude au point de vue photométrique de 14 cas de facules éruptives associées à des disparitions brusques de filaments. On obtient deux sortes de courbes de lumière (*fig.* 1 et 2).

Comme il a été déjà signalé par Mme M.-J. Martres [1] et A. Bruzek-U. Becker [2] les disparitions brusques des filaments (DB) sont quelquefois accompagnées de points brillants en $H_\alpha$ sur le disque solaire, lesquels ont été nommés par A. Bruzek *facules éruptives*, dénomination que l'on conserve dans la présente Note. Bien souvent ces phénomènes sont considérés comme des éruptions par les observateurs.




Sur les héliogrammes $H_\alpha$ de l'Observatoire de Meudon [3], j'ai étudié 14 cas de facules éruptives en liaison avec les DB totales ou partielles de filaments. La grande majorité des cas est signalée par les observatoires comme éruptions, dans les listes du *Quarterly Bulletin on Solar Activity.* Les filaments considérés n'ont en apparence aucune liaison avec les taches. On a mesuré par la photométrie photographique la variation dans le temps du rapport entre l'intensité du point éruptif et l'intensité de la chromosphère non perturbée voisine; ce rapport a été noté $I_e$. Le tableau ci-dessous contient les cas étudiés. On a inclus dans le tableau l'importance de la DB

(quelquefois partielle seulement) et l'importance de l'« éruption », selon le classement des observateurs de Meudon.

Les courbes de lumière obtenues peuvent être divisées en deux catégories bien distinctes : les unes (nos 5, 6, 8, 9, 10, 11, 14) sont « plates » (par exemple, *fig.* 1), présentant seulement des fluctuations irrégulières, tandis que les autres (nos 1, 2, 3, 4, 7, 13) sont semblables à celles des éruptions ordinaires (par exemple, *fig.* 2).

En étudiant ces cas, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Les courbes « plates » atteignent en général des intensités plus basses, environ la moitié de l'intensité maximale atteinte par les courbes du type éruption « ordinaire ». Ces dernières ont une pente de croissance, comparable à celle de la courbe du deuxième type dans la classification de H. W. Dodson et al. ([4]).

2° Les courbes « plates » sont plus accidentées; les courbes « ordinaires » n'ont en aucun cas montré des maximums secondaires.

3° En général l'activation des facules commence après celle du filament.

4° En aucun cas il n'a été observé de perturbations ionosphériques (P.I.D.B.) associées aux *facules éruptives*.

| | | | | Facules éruptives. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N°. | Dates. | DB. | T. U. de la DB. | Coord. | | T. U. | $(I_c)_{max}$. | E. |
| 1.. | 9 août 1956 | 2 | 13h18 - 13h50 | +43° | 27° | 14h02 - 16h25 | 2,5 | |
| 2. . | 13 mars 1957 | 1 | 14 12 - 14 45 | —21 | 40 | 14 14 - 16 23 | 3,2 | 2+ |
| 3... | 18 juin 1957 | 1 | 10 10 - 10 25 | +12 | 239 | 10 28 - 10 45 | 2,3 | 2− |
| 4... | 30 » 1957 | 1 | 6 45 - 7 30 | —31 | 21 | 8 14 - 9 15 | 2,5 | 1+ |
| 5... | 20 septembre 1957 | 2 | 11 48 - 12 17 | —45 | 115 | 12 37 - 14 30 | 1,7 | 1+ |
| 6... | 2 décembre 1957 | 1 | 12 30 - 14 30 | +29 | 144 | 12 00 - 14 30 | 1,4 | 1 |
| 7... | 22 mars 1958 | 2 | 10 25 - 10 32 | —20 | 90 | 11 44 - 12 20 | 2,0 | 1 |
| 8... | 18 juillet 1958 | 1 | 6 33 - 6 55 | +25 | 32 | 6 33 - 7 03 | 1,3 | 1− |
| 9... | 18 » 1958 | part. | 9 50 - 12 10 | +20 | 80 | 10 10 - 11 45 | 1,4 | 1− |
| 10.. | 6 février 1959 | part. | 14 13 - 15 13 | +12 | 250 | 14 43 - 15 53 | 1,7 | 2 |
| 11... | 15 » 1959 | part. | 13 40 - 15 30 | +15 | 95 | 13 22 - 15 15 | 1,4 | |
| 12... | 1er avril 1959 | 1 | 10 10 - 11 15 | +35 | 290 | 10 14 - 12 03 | 1,8 | |
| 13... | 4 » 1959 | 1 | 12 50 - 12 56 | +17 | 222 | 12 54 - 13 45 | 2,2 | 1 |
| 14... | 3 juin 1959 | 2 | 9 35 - 12 10 | —20 | 118 | 11 07 - 17 10 | 1,4 | 2 |

5° En étudiant séparément l'histoire de chaque filament on peut dire avec une assez bonne approximation que :

— Les courbes « ordinaires » (quatre cas) sont données par les filaments qui ont une liaison quelconque avec un groupe de taches voisin; par exemple, le filament considéré a été détaché d'une plage faculaire contenant un groupe de taches; ou bien une tache apparaît le lendemain à l'endroit de la D. B.

— Dans le cas des courbes « plates » (six cas) le filament n'a aucune

liaison avec les taches, il se trouve sur la photosphère ou sur une vieille plage faculaire, qui ne contenait de taches que dans la rotation précédente.

6° La forme de la courbe de lumière ne paraît avoir aucune liaison avec la forme et la position des *facules éruptives* vis-à-vis du filament.

Il semble cependant que les *facules éruptives* associées aux D. B. sont en général bien distinctes des véritables éruptions par l'amplitude et l'aspect de leur courbe de lumière. Dans le cas seulement où le phénomène se produit au voisinage immédiat d'un groupe de taches, c'est-à-dire de champs magnétiques élevés, il prend l'allure d'une éruption typique.

Ces résultats devraient être vérifiés sur des cas plus nombreux, pour permettre de tirer des conclusions définitives.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) Mme M.-J. Martres, *L'Astronomie*, 70, 1956, p. 401.

(2) A. Bruzek et U. Becker, *Z. Astrophys.*, 42, 1957, p. 76-85.

(3) H. Grenat et G. Laborde, *Ann. d'Astrophys.*, 17, 1954, p. 541.

(4) H. W. Dodson, E. R. Hedeman et R. R. Mc Math, *Astrophys. J.*, Suppl., 2, 1956, p. 241.

(*Observatoire de Meudon.*)

RELATIVITÉ. — *Sur les solutions à symétrie sphérique de la théorie du champ unifié.* Note (*) de M. **Marcel Lenoir**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une forme de l'hamiltonien de la théorie du champ unifié d'Einstein. Application à la recherche de la solution de Papapetrou et à la recherche d'une solution des équations de Bonnor (1). Étude directe de cette solution. Interprétation du courant et de la charge.

1. Si la connexion $L^k_{ij}$ et le tenseur de Ricci, $W_{ij}$ sont définis par

$$(1.1)\qquad \mathcal{G}^{i j}_{+-;l}=0,\qquad L^{l}_{\underset{\vee}{ij}}=0,\qquad W_{ij}=\partial_l L^l_{ij}-\partial_j L^l_{il}+L^l_{ij}L^h_{lh}-L^h_{il}L^l_{hj},$$

la variation de l'une ou l'autre des intégrales (2), (3).

$$(1.2)\qquad \begin{cases} I=\int_C \mathcal{G}^{ij}\left[W_{ij}-\frac{2}{3}(\partial_i\Gamma_j-\partial_j\Gamma_i)\right]d\tau; \\ J=\int_C \mathcal{G}^{ij}\left[L^l_{ih}L^h_{lj}-L^l_{ij}L^h_{lh}-\frac{2}{3}(\partial_i\Gamma_j-\partial_j\Gamma_i)\right]d\tau \end{cases}$$

donne les équations du champ de la théorie unitaire d'Einstein *si l'on considère les $\mathcal{G}^{ij}$ comme les seules variables.*

2. *Application à la solution de Papapetrou.* — Supposons que le tenseur fondamental soit défini par (2), (3).

$$(2.1)\qquad \begin{cases} \gamma_{\mu\nu}\,dx^\mu dx^\nu=-(dx^2+dy^2+dz^2)+\frac{1-\alpha}{r^2}(x\,dx+y\,dy+z\,dz)^2+\sigma\,dt^2 \\ \qquad\qquad (\gamma_{\mu\nu}=g_{\underline{\mu\nu}}); \end{cases}$$

$$(2.2)\qquad \begin{cases} g_{\underset{\vee}{12}}=\frac{zv}{r}, & g_{\underset{\vee}{13}}=-\frac{yv}{r}, & g_{\underset{\vee}{14}}=\frac{xw}{r}, \\ g_{\underset{\vee}{23}}=\frac{xv}{r}, & g_{\underset{\vee}{24}}=\frac{yw}{r}, & g_{\underset{\vee}{34}}=\frac{zw}{r}; \end{cases}$$

en coordonnées cartésiennes :

$$x_1=x,\qquad x_2=y,\qquad x_3=z,\qquad x_4=t.$$

Calculons l'intégrale au point

$$x=r,\qquad y=z=0.$$

Supposons que $v=0$ et limitons-nous au cas statique.

En écrivant que $\Delta^h_{\underset{\vee}{4h}}=0$ on obtient $\omega^2/\alpha\sigma=k^2/(k^2+r^4)$ ($k$ constante). Si nous utilisons les coordonnées polaires $r$, $\theta$, $\varphi$, nous sommes ramené à annuler la variation de l'intégrale simple (3)

$$(2.3)\qquad -2\int\left[\frac{k^2}{r\sqrt{r^4+k^2}}\left(-v'_1+\frac{2r^3v_1}{r^4+k^2}+\frac{v_1}{r}\right)\right.$$
$$\left.+\frac{r^3}{\sqrt{r^4+k^2}}\left(\frac{v_1}{u_1}-1\right)\left(u'_1+\frac{2k^2u_1}{r(r^4+k^2)}\right)+\frac{2}{3}k(\partial_1\Gamma_4-\partial_4\Gamma_1)\right]dr$$

dans laquelle on pose

$$u_1 = ab, \qquad v_1 = \frac{b}{a}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{u_1}{v_1} = a^2; \qquad a^2 = \alpha; \qquad c^2 = \sigma.$$

Les équations d'Euler relatives à $u_1$ et à $v_1$ conduisent à la solution de Papapetrou (5).

3. *Application à la théorie de Bonnor* (6). — L'équation d'Euler relative à $v_1$ est la même dans les deux théories. Compte tenu de ce résultat l'équation d'Euler relative à $u_1$ admet l'intégrale générale

$$\frac{v_1}{u_1} = 1 + \frac{A}{r} + \frac{p^2 k^2}{r_2} \qquad \text{(A, constante arbitraire)}. \tag{3.1}$$

Nous en déduisons la solution suivante des équations de Bonnor

$$\boxed{\begin{array}{ll} \alpha = \dfrac{1}{1 - \dfrac{2m}{V^2 r} + \dfrac{p^2 k^2}{r^2}}, & \sigma = \left(V^2 + \dfrac{p^2 k^2 V^2}{r^2} - \dfrac{2m}{r}\right)\left(1 + \dfrac{k^2}{r^4}\right), \\ \beta = r^2, & \omega = \dfrac{Vk}{r^2}. \end{array}} \tag{3.2}$$

Cette méthode peut être critiquée (7).

4. *Etude directe de la solution des équations de Bonnor* (6'). — Avec les notations de Mme M. A. Tonnelat (4) les équations du problème s'écrivent

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{ll} (1) \quad W_{11} = \dfrac{p^2 \omega^2 \alpha}{\alpha\sigma - \omega^2}, & (2) \quad W_{22} = W_{33} = \dfrac{p^2 \omega^2 \beta}{\alpha\sigma - \omega^2}, \\ (3) \quad W_{44} = \dfrac{-p^2 \omega^2 \sigma}{\alpha\sigma - \omega^2}, & (4) \quad \dfrac{\omega^2}{\alpha\sigma} = \dfrac{k^2}{k^2 + r^4} \qquad \text{(en posant } \beta = r^2\text{)}. \end{array} \right.$$

L'expression $W_{11} + \alpha/\sigma \, W_{44}$ est nulle. Nous en déduisons que

$$\alpha\sigma = 1 + \frac{k^2}{r^4}. \tag{4.5}$$

Les équations (4.1) et (4.2) se réduisent à une seule relation et nous retrouvons le résultat précédent.

5. *Dans le cas non statique*, nous devons ajouter au système (4) l'équation

$$W_{\underline{14}} + p^2 U_{\underline{14}} = 0 \tag{5.1}$$

qui entraîne nécessairement (4), (8) $\dot{\alpha} = 0$.

Les équations du champ sont donc identiques dans le cas statique et dans le cas non statique.

6. *Courant et charge dans la théorie de Bonnor* (8). — Définissons la métrique et les champs par les relations

$$a_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\nu} = g_{\underline{\mu\nu}}; \qquad s_{\mu\nu} = \varphi_{\mu\nu} = g_{\vee}^{\mu\nu}; \qquad p^{\mu\nu} = \sqrt{\frac{g}{f}} f^{\mu\nu}, \qquad f^{\mu\nu} = g_{\vee}^{\mu\nu}. \tag{6.1}$$

Nous obtenons en utilisant la solution précédente

$$(6.2)\qquad s_{14} = \frac{k}{r^2}, \qquad 'p^{14} = -\frac{k}{r^2}\left(1 + \frac{k^2}{r^4}\right)^{-\frac{1}{2}}.$$

Si le courant est défini par

$$(6.3)\qquad 4\pi\sqrt{-a}\, j^{\mu} = \partial\rho\left(\sqrt{-a}\, s^{\underline{\mu}\,\underline{\rho}}\right), \qquad a = \det a_{\mu\nu}, \qquad s^{\underline{\mu}\,\underline{\nu}} = s_{\alpha\beta}\gamma^{\alpha\mu}\gamma^{\beta\rho}$$

nous trouvons

$$(6.4)\quad bj^4 = \frac{e}{2\pi r_0^3\left(\frac{r}{r_0}\right)\left(1 + \frac{r^4}{r_0^4}\right)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{k^2}{r^4}}} \quad \text{et} \quad \int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} bj^4\sqrt{-a}\, d\varphi\, d\theta\, dr = e,$$

avec

$$kb = e, \qquad k = r_0^2 \qquad (k,\ b,\ r_0,\ \text{constantes}).$$

Mais dans une approximation des équations du champ du type quasi galiléen ce courant est nul au premier ordre.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) Dans une Note antérieure (*Comptes rendus*, 249, 1959, p. 44) nous avons posé la question de la compatibilité des équations de la théorie de Bonnor. En utilisant les équations du champ et les identités de conservation, on montre facilement que le tenseur d'impulsion-énergie est conservatif. Signalons une erreur typographique dans la formule (4.4) de cette Note. Il convient de multiplier les deux derniers termes du membre de droite par 1/2 et de supprimer le facteur $p^2$ dans le dernier terme.

(2) Weil, *Espace, temps, matière.*

(3) Chazy, *La théorie de la relativité et la Mécanique céleste.*

(4) M.-A. Tonnelat, *La théorie du champ unifié d'Einstein.*

(5) Papapetrou, *Proc. Roy. Ir. Acad.*, Sect. A, 52, 1948, p. 69.

(6) W. B. Bonnor, *Proc. Roy. Soc.*, 226 A, 1954, p. 366-377.

(6') Après la présentation de cette Note, nous prenons connaissance d'un travail de J. Pachner (*Ann. Phys. Dtsch.*, 1, nos 1-3, 1958) qui obtient la solution à symétrie sphérique (3.2) par une intégration directe.

(7) J. Haag, *Le problème de Schwarzschild* (*Mém. Sc. Math.*).

(8) S. Mavrides, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1566; 239, 1954, p. 637; 238, 1954, p. 1643.

RELATIVITÉ. — *Métrique asymétrique et représentation des changements d'axes locaux. Application à la théorie de l'effet gravitationnel de spin* [5], [6]. Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Soit ($\mu$, $\nu$, $\rho$, $\sigma = 1, 2, 3, 4$) un champ à connexion affine satisfaisant aux relations fondamentales usuelles

$$g^{\mu\rho} g_{\nu\rho} = g^{\rho\mu} g_{\rho\nu} = \delta^{\mu}_{\nu} \tag{1}$$

admettant les conséquences bien connues [1]

$$g^{\underline{\mu\nu}} = g^{\mu\rho} g^{\nu\sigma} g_{\underline{\rho\sigma}} = g^{\rho\mu} g^{\sigma\nu} g_{\underline{\rho\sigma}}, \qquad g_{\underline{\mu\nu}} = g_{\mu\rho} g_{\nu\sigma} g^{\underline{\rho\sigma}} = g_{\rho\mu} g_{\sigma\nu} g^{\underline{\rho\sigma}}, \tag{2}$$

$$g^{\underset{\vee}{\mu\nu}} = g^{\mu\rho} g^{\nu\sigma} g_{\underset{\vee}{\rho\sigma}} = g^{\rho\mu} g^{\sigma\nu} g_{\underset{\vee}{\rho\sigma}}, \qquad g_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = g_{\mu\rho} g_{\nu\sigma} g^{\underset{\vee}{\rho\sigma}} = g_{\rho\mu} g_{\sigma\nu} g^{\underset{\vee}{\rho\sigma}}; \tag{2'}$$

on voit aisément que trois quelconques des quatre définitions [2]

$$u^{\mu} = g^{\mu\nu} v_{\nu}, \qquad v_{\mu} = g_{\nu\mu} u^{\nu}, \tag{3}$$

$$u_{\mu} = g_{\mu\nu} v^{\nu}, \qquad v^{\mu} = g^{\nu\mu} u_{\nu}, \tag{4}$$

$$u^{\mu} = g^{\underline{\mu\nu}} u_{\nu} = h^{\mu\nu} u_{\nu}, \qquad u_{\mu} = h_{\mu\nu} u^{\nu}, \tag{5}$$

$$v_{\mu} = g_{\underline{\mu\nu}} v^{\nu} = \gamma_{\mu\nu} v^{\nu}, \qquad v^{\mu} = \gamma^{\mu\nu} v_{\nu}, \tag{6}$$

sont indépendantes et entraînent la quatrième. D'ailleurs, il en serait de même du système, différent, de quatre définitions (3), (4) et

$$u^{\mu} = g^{\underset{\vee}{\mu\nu}} u_{\nu} = f^{\mu\nu} u_{\nu}, \qquad u_{\mu} = f_{\nu\mu} u^{\nu}, \tag{5'}$$

$$v_{\mu} = g_{\underset{\vee}{\mu\nu}} v^{\nu} = \varphi_{\mu\nu} v^{\nu}, \qquad v^{\mu} = \varphi^{\nu\mu} v_{\nu}, \tag{6'}$$

que nous utiliserons incidemment.

Les (3), (4), puis (6), entraînent

$$u^{\mu} u_{\mu} = v^{\mu} v_{\mu} = g^{\mu\nu} u_{\mu} v_{\nu} = g_{\mu\nu} u^{\mu} v^{\nu} = u_{\mu} v^{\mu}; \tag{7}$$

les (3), (4), (5), (6) entraînent

$$u^{\mu} - v^{\mu} = g^{\underset{\vee}{\mu\nu}} u_{\nu}, \qquad u_{\mu} - v_{\mu} = g_{\underset{\vee}{\mu\nu}} v^{\nu}, \tag{8}$$

$$v^{\mu} u_{\mu} - u^{\mu} v_{\mu} = g^{\underset{\vee}{\mu\nu}} u_{\mu} v_{\nu} = g_{\underset{\vee}{\mu\nu}} u^{\mu} v^{\nu}. \tag{9}$$

Les (3), (4), (5), (6) définissent une transformation biunivoque entre vecteurs $u$ de la métrique riemannienne ($h$) définie à partir du $h^{\mu\nu} = g^{\underline{\mu\nu}}$ et vecteurs $v$ de la métrique riemannienne ($\gamma$) définie à partir du $\gamma_{\mu\nu} = g_{\underline{\mu\nu}}$; les (7) montrent que cette transformation conserve les longueurs, et donc aussi le genre (temps, espace, isotrope) des vecteurs. Elle conserve aussi le produit scalaire, et donc l'angle de deux vecteurs $u$ et $u^{*}$ ou $v$ et $v^{*}$, en vertu de la conséquence des (3) et (4)

$$u^{\mu} u^{*}_{\mu} = v_{\mu} v^{*\mu} = g^{\mu\nu} u^{*}_{\mu} v_{\nu} = g_{\mu\nu} u^{\mu} v^{*\nu}. \tag{10}$$

On peut donc considérer qu'il s'agit d'un simple changement d'axes locaux; à l'approximation quasi minkowskienne, les (8) mettent en évidence l'interprétation du $g^{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ ou $g_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ comme le tenseur d'une rotation infinitésimale.

Plus généralement, l'on définira des tenseurs $u \in (h)$ et des tenseur $v \in (\gamma)$; appliqués suivant les règles (3) et (4), les opérateurs $g^{\mu\nu}$ et $g_{\mu\nu}$ établissent une relation biunivoque entre tenseurs $u$ et $v$. Par application partielle de ces opérateurs on obtiendra des « tenseurs $u$, $v$ mixtes ».

*Relation de ce qui précède avec des calculs antérieurs de Mme Tonnelat* ([3]). — Les coefficients du précédent changement d'axes sont, pour $u^\mu \rightleftharpoons v^\mu$,

$$g^{\mu\nu}\gamma_{\nu\rho} = h^{\mu\nu}g_{\nu\rho}, \qquad g^{\nu\mu}h_{\nu\rho} = \gamma^{\mu\nu}g_{\rho\nu} \tag{11}$$

et, pour $u_\mu \rightleftharpoons v_\mu$,

$$g_{\mu\nu}\gamma^{\nu\rho} = h_{\mu\nu}g^{\nu\rho}, \qquad g_{\nu\mu}h^{\nu\rho} = \gamma_{\mu\nu}g^{\rho\nu}; \tag{12}$$

des formules analogues valent pour le système admissible (3), (4), (5'), (6'), et l'on déduit aisément de ces diverses relations

$$\gamma^{\mu\nu} = g^{\mu\rho}g^{\nu\sigma}h_{\rho\sigma} = g^{\rho\mu}g^{\sigma\nu}h_{\rho\sigma}, \qquad h_{\mu\nu} = g_{\mu\rho}g_{\nu\sigma}\gamma^{\rho\sigma} = g_{\rho\mu}g_{\sigma\nu}\gamma^{\rho\sigma}, \tag{13}$$

$$\varphi^{\mu\nu} = g^{\mu\rho}g^{\nu\sigma}f_{\rho\sigma} = g^{\rho\mu}g^{\sigma\nu}f_{\rho\sigma}, \qquad f_{\mu\nu} = g_{\mu\rho}g_{\nu\sigma}\varphi^{\rho\sigma} = g_{\rho\mu}g_{\sigma\nu}\varphi^{\rho\sigma}, \tag{14}$$

qui sont impliquées dans les calculs de Mme Tonnelat.

2. *L'hypothèse de l'effet gravitationnel de spin* ([6]). — Nous pensons ([4]), ([6]) comme D. W. Sciama ([5]), que la géométrie à connexion affine est prédestinée à décrire les effets inertiaux et gravitationnels liés au spin, ceci du fait de l'asymétrie du tenseur inertial des milieux doués de spin. Indépendamment de cet argument, nous trouvons artificiel de vouloir unir au champ de gravitation le champ électromagnétique, qui n'est que l'un des nombreux champs quantifiés.

D. W. Sciama ([5]) conclut d'une équation d'Einstein généralisée au cas asymétrique que la trajectoire d'une particule d'épreuve sans spin dans le champ asymétrique d'une source massive douée de spin est une géodésique de la métrique riemannienne $(h)$ définie à partir du $h^{\mu\nu} = g^{\underline{\mu\nu}}$; en conséquence, il récuse ([7]) notre résultat heuristique ([6]) d'après lequel la trajectoire d'une particule sans spin dans l'espace-temps observationnel voisin d'une source douée de spin s'écarterait de la géodésique suivant une loi d'inertie ordinaire et de Coriolis combinées, s'écrivant à l'approximation quasi minkowskienne

$$\frac{dv^\mu}{ds} = u_\nu \frac{dg^{\underset{\vee}{\mu\nu}}}{ds}. \tag{14'}$$

Or, si l'on accepte la conclusion de Sciama, telle est pourtant la loi du mouvement *dans la métrique riemannienne* $(\gamma)$ *définie à partir du* $\gamma_{\mu\nu} = g_{\underline{\mu\nu}}$. Notre conclusion continue à nous sembler physiquement plus attrayante que celle de Sciama, car la partie antisymétrique du champ $g_{\mu\nu}$ ou $g^{\mu\nu}$ de

Sciama « ne fait rien »; elle ne donne rien de plus que la théorie purement minkowskienne des effets de spin.

(1) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Paris, 1955, p. 255-256.

(2) Nous suivons les notations de Mme M. A. Tonnelat, *La théorie du champ unifié d'Einstein*, Paris, 1955, p. 13-16.

(3) M. A. Tonnelat, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2227.

(4) O. Costa de Beauregard, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 904; *J. Math. pures appl.*, 22, 1943, p. 85; *voir* aussi (6).

(5) D. W. Sciama, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 54, 1958, p. 72.

(6) O. Costa de Beauregard, *Cahiers de Physique*, 99, 1958, p. 407 et 105, 1959, p. 200 et 209.

(7) D. W. Sciama, *Math. Rev.* (*sous presse*).

RELATIVITÉ. — *Vecteur de Poynting en relativité générale.* Note (*) de M. **Le-Thanh-Phong**, présentée par M. Georges Darmois.

Identité entre les vecteurs de Poynting définis à partir du tenseur de Bel et du tenseur construit par Pirani à partir du pseudo-tenseur d'impulsion énergie.

Dans une importante étude sur la radiation gravitationnelle, Pirani (1) a construit, à partir du pseudo-tenseur d'impulsion énergie, un tenseur $\bar{t}_\alpha{}^\beta$ qui est interprété comme représentant approximativement l'énergie locale du champ de gravitation, relativement à un observateur dans le cas extérieur. Bel (2) a d'autre part introduit, sous l'hypothèse $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$ ($\lambda$ = Cte, éventuellement nulle) un tenseur du quatrième ordre $T_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ qui semble généraliser le tenseur de Maxwell au cas gravitationnel. Définissant un état de radiation gravitationnelle, à partir de l'un et l'autre de ces deux tenseurs, ils sont arrivés au même résultat; dans le cas extérieur, il y a radiation pour les deux cas II et III dans la classification de Petrov. Nous voudrions dans la suite montrer que cette concordance de résultats est due au fait que les « vecteurs de Poynting » définis à partir de l'un et l'autre de ces deux tenseurs sont identiques. Nous nous proposons, d'autre part, de généraliser la définition du tenseur $\bar{t}_\alpha{}^\beta$ de Pirani sous l'hypothèse $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$ et comparer les vecteurs de Poynting dans ce cas.

1. Dans le cas extérieur rapporté aux coordonnées normales, le tenseur $\bar{t}_\alpha{}^\beta$ est défini par

$$\bar{t}_\alpha{}^\beta = t_\alpha{}^\beta{}_{,ii},$$

$t_\alpha{}^\beta{}_{,\lambda\nu}$ étant la dérivée seconde de $t_\alpha{}^\beta$, à l'origine de coordonnées :

$$(3) \qquad t_\alpha{}^\beta{}_{,\xi\eta} = \frac{1}{18}\left(\delta^\rho_\tau \delta^\beta_\alpha - 2\,\delta^\rho_\alpha \delta^\beta_\tau\right)\left(\delta^\varkappa_\xi \delta^\lambda_\eta + \delta^\varkappa_\eta \delta^\lambda_\xi\right)\left(R^{\tau\mu\nu}{}_\varkappa + R^{\tau\nu\mu}{}_\varkappa\right) R_{\rho\mu\nu\lambda},$$

soit

$$t_\alpha{}^\beta{}_{,\xi\eta} = \frac{1}{9}\left(3A\,\delta^\beta_\alpha g_{\xi\eta} - M_\alpha{}^\beta{}_{,\xi\eta} - N_\alpha{}^\beta{}_{,\xi\eta}\right),$$

avec

$$A = \frac{1}{8} R^{\alpha\beta\lambda\mu} R_{\alpha\beta\lambda\mu},$$

$$M_{\alpha\beta,\xi\eta} = R_\alpha{}^{\rho,\sigma}{}_\xi R_{\beta\rho,\sigma\eta} + R_\alpha{}^{\rho,\sigma}{}_\eta R_{\beta\rho,\sigma\xi},$$

$$N_{\alpha\beta,\xi\eta} = R_\alpha{}^{\rho,\sigma}{}_\xi R_{\beta\sigma,\rho\eta} + R_\alpha{}^{\rho,\sigma}{}_\eta R_{\beta\sigma,\rho\xi}.$$

Le tenseur $N_{\alpha\beta,\xi\eta}$ possède comme le tenseur $M_{\alpha\beta,\xi\eta}$ (étudié par Bel) des symétries suivantes :

$$N_{\alpha\beta,\xi\eta} = N_{\eta\xi,\alpha\beta} = N_{\beta\alpha,\xi\eta},$$

on peut remarquer que

$$\underset{\beta\lambda\mu}{\mathrm{S}} N_{\alpha\beta,\xi\eta} = \underset{\beta\lambda\mu}{\mathrm{S}} M_{\alpha\beta,\xi\eta},$$

de sorte que si l'on définit le vecteur de Poynting relativement à un tenseur du quatrième ordre $S_{\alpha\beta,\lambda\nu}$ comme

$$P_\rho(\vec{u}) = (\delta_\rho^\alpha - u^\alpha u_\rho) S_{\alpha\beta,\lambda\mu} u^\beta u^\lambda u^\mu,$$

ce vecteur est le même, défini à partir du tenseur $T_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ de Bel ou du tenseur $t_\alpha{}^\beta{}_{,\lambda\mu}$ le terme en $g_{\alpha\beta}\, g_{\lambda\mu}$ donnant une contribution nulle à ce vecteur.

Cela étant, le tenseur de Pirani est défini à partir de $t_\alpha{}^\beta{}_{,\xi\eta}$ par

$$\bar{t}_\alpha{}^\beta = \frac{1}{6} t_\alpha{}^\beta{}_{,\xi\eta} (u^\xi u^\eta - g^{\xi\eta}),$$

$u^\alpha$ étant le vecteur unitaire dans la direction de temps. Il est facile de voir que

$$(\delta_\rho^\alpha - u^\alpha u_\rho)\, \bar{t}_{\alpha\beta} u^\beta = \frac{1}{6} (g_\rho^\alpha - u^\alpha u_\rho)\, t_{\alpha\beta,\xi\eta} u^\beta u^\xi u^\eta,$$

ce qui achève de montrer l'identité des vecteurs de Poynting.

2. Dans le cas $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$ ($\theta_{\alpha\beta} = -\lambda g_{\alpha\beta}$, $\theta_{\alpha\beta}$ étant le tenseur de matière), l'approximation locale de Pirani peut encore être faite sur le tenseur $\theta_{\alpha\beta} + t_{\alpha\beta}$ : rapporté aux coordonnées normales, ce tenseur a pour composantes $(-\lambda, -\lambda, -\lambda, +\lambda)$, sa dérivée première est nulle, sa dérivée seconde ne l'étant pas.

Avec $R_{\alpha\beta}$ quelconque :

$$t_\alpha{}^\beta{}_{,\xi\eta} = \frac{1}{8} (\delta_\tau^\rho \delta_\alpha^\beta - 2\, \delta_\alpha^\rho \delta_\tau^\beta) \sqrt{-g}\, (\delta_\xi^\chi \delta_\eta^\lambda + \delta_\eta^\chi \delta_\xi^\lambda)\, S^{\pi\chi\mu\nu\tau\sigma} g_{\pi\chi,\sigma} g_{\mu\nu,\rho},$$

avec

$$S^{\pi\tau\mu\nu\rho\sigma} = S^{\mu\nu\pi\tau\rho\sigma} = g^{\pi\tau} U^{\mu\nu\rho\sigma} g^{\rho\sigma} U^{\mu\nu\tau\pi} - g^{\pi\rho} U^{\mu\nu\tau\sigma} + g^{\tau\rho} U^{\mu\nu\pi\sigma},$$
$$U^{\mu\nu\rho\sigma} = g^{\mu\rho} g^{\nu\sigma} + g^{\mu\sigma} g^{\nu\rho} - g^{\mu\nu} g^{\rho\sigma},$$

soit

$$t_\alpha{}^\beta{}_{,\xi\eta} = \frac{1}{18} [3\, \delta_\alpha^\beta R^{\rho\mu\nu}{}_\xi R_{\rho\mu\nu\eta} - 2\, M^\beta{}_{\alpha,\xi\eta} - 2\, N_\alpha{}^\beta{}_{,\xi\eta} - 6\, R^\sigma{}_\xi R_{\sigma\eta}\, \delta_\alpha^\beta$$
$$+ 2\, R_{\sigma\xi} (R_\alpha{}^{\beta,\sigma}{}_\eta + R_\alpha{}^{\sigma,\beta}{}_\eta) + 2\, R_{\sigma\eta} (R_\alpha{}^{\beta,\sigma}{}_\xi - R_\alpha{}^{\sigma,\beta}{}_\xi) + 4\, (R^\beta{}_\xi R_{\alpha\eta} + R^\beta{}_\eta R_{\alpha\xi})].$$

On peut mettre le deuxième membre sous une forme plus simple en introduisant le tenseur

$$\check{N}_\alpha{}^\beta{}_{,\xi\eta} = (\star R')^{\beta\mu,\nu}{}_\xi (\star R)_{\alpha\nu,\mu\eta} + (\star R)^{\beta\mu,\nu}{}_\eta (\star R)_{\alpha\nu,\mu\xi},$$

où $(\star R)_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 1/2\, \eta_{\alpha\beta,\gamma\delta} R^{\gamma\delta}{}_{,\lambda\mu}$, $\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ : élément de volume de $V_4$ :

$$t_\alpha{}^\beta{}_{,\xi\eta} = \frac{1}{18} \delta_\alpha^\beta (R^{\rho\mu\nu}{}_\xi R_{\rho\mu\nu\eta} + 2\, R^\sigma{}_\xi R_{\sigma\eta})$$
$$+ \frac{1}{9} [- \delta_\alpha^\beta R^{\rho\mu\nu}{}_\xi R_{\rho\mu\nu\eta} - 2\, \check{N}_\alpha{}^\beta{}_{,\xi\eta} + 3\, M_\alpha{}^\beta{}_{,\xi\eta} - 3\, N_\alpha{}^\beta{}_{,\eta\xi} + 3\, (R^\sigma{}_\xi R_{\eta\alpha,}{}^\beta{}_\sigma + R^\sigma{}_\eta R_{\xi\alpha,}{}^\beta{}_\sigma)],$$

avec $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$ :

$$R^\sigma{}_\xi R_{\eta\alpha,}{}^\beta{}_\sigma + R^\sigma{}_\eta R_{\xi\alpha,}{}^\beta{}_\sigma = \lambda (R_{\eta\alpha,}{}^\beta{}_\xi + R_{\xi\alpha,}{}^\beta{}_\eta)$$

et

$$\theta_{\alpha\beta,\xi\eta} = -\lambda g_{\alpha}{}^{\beta}{}_{,\xi\eta} = -\frac{\lambda}{3}(R^{\beta}{}_{\xi,\eta\alpha} + R^{\beta}{}_{\eta,\xi\alpha})$$

et l'on a :

$$(\theta_{\alpha}{}^{\beta} + t_{\alpha}{}^{\beta})_{,\xi\eta} = \frac{A+\lambda_2}{9}\delta_{\alpha}^{\beta} g_{\xi\eta} + \frac{1}{9}\left[-2\left(\overset{*}{N}_{\alpha}{}^{\beta}{}_{,\xi\eta} + A\,\delta_{\alpha}^{\beta} g_{\xi\eta}\right) + 3(M_{\alpha}{}^{\beta}{}_{\xi\eta} - N_{\alpha}{}^{\beta}{}_{\xi\eta})\right].$$

Vu la relation

$$\underset{\beta\xi\eta}{S}\overset{*}{N}_{\alpha\beta,\xi\eta} = \underset{\beta\xi\eta}{S}\overset{*}{M}_{\alpha\beta,\xi\eta},$$

où

$$\overset{*}{M}_{\alpha\beta,\xi\eta} = (\star R)_{\alpha}{}^{\rho,\sigma}{}_{\xi}(\star R)_{\beta\rho,\sigma\eta} + (\star R)_{\alpha}{}^{\rho,\sigma}{}_{\eta}(\star R)_{\beta\rho,\sigma\xi} = -\delta_{\alpha}^{\beta} R^{\rho\mu,\nu}{}_{\xi} R_{\rho\mu,\nu\eta} + M_{\alpha}{}^{\beta}{}_{,\xi\eta},$$

on a

$$\underset{\beta\xi\eta}{S}(\theta_{\alpha}{}^{\beta} + t_{\alpha}{}^{\beta})_{,\xi\eta} = \underset{\beta\xi\eta}{S} T_{\alpha\beta,\xi\eta} - \frac{A+\lambda^2}{9}\underset{\beta\xi\eta}{S}(g_{\alpha\beta} g_{\xi\eta})$$

et l'identité des vecteurs de Poynting en résulte.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(1) Pirani, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1089.

(2) Bel, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1094.

(3) L'expression donnée ici diffère de celle de Pirani d'un coefficient 1/2, ce qui n'a d'importance que dans la deuxième partie où l'on met $(\theta_{\alpha}{}^{\beta}{}_{\lambda} + t_{\alpha}{}^{\beta})_{,\xi\eta}$ sous sa forme simplifiée.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul de combinaisons linéaires des harmoniques sphériques formant les bases de représentations irréductibles des groupes $O_h$ ou $\mathcal{T}_d$.* Note (*) de M. **Jacques Moret-Bailly**, présentée par M. Louis de Broglie.

Pour calculer l'énergie de vibration-rotation d'une molécule $XY_6$ ou $XY_4$ (toupie sphérique), on est amené à chercher des combinaisons linéaires des harmoniques sphériques qui soient les bases de représentations irréductibles des groupes $O_h$ ou $\mathcal{T}_d$; une méthode de calcul de ces combinaisons est proposée.

Les harmoniques sphériques peuvent être définis par les relations suivantes [1], [2]

$$Y^J_{-K} = \frac{(-1)^J\sqrt{2J+1}}{\sqrt{(J+K)!(J-K)!}}\sum_{L=0}^{K}\frac{i^L K!}{L!(K-L)!}\left\{\frac{\partial^{K-L}}{\partial x^{K-L}}\frac{\partial^L}{\partial y^L}\frac{\partial^{J-K}}{\partial z^{J-K}}\left(\frac{1}{r}\right)\right\}_{r=1}$$

et

$$Y^J_K = \frac{(-1)^{J-K}\sqrt{2J+1}}{\sqrt{(J+K)!(J-K)!}}\sum_{L=0}^{K}\frac{(-i)^L K!}{L!(K-L)!}\left\{\frac{\partial^{K-L}}{\partial x^{K-L}}\frac{\partial^L}{\partial y^L}\frac{\partial^{J-K}}{\partial z^{J-K}}\left(\frac{1}{r}\right)\right\}_{r=1}$$

où, J, K, L sont des entiers positifs ou nuls. Ces définitions peuvent être transformées en définitions équivalentes par application de $\Delta(1/r) = 0$ (en remplaçant par exemple $\partial^2/\partial x^2$ par $-[(\partial^2/\partial y^2) + (\partial^2/\partial z^2)]$).

Dans les opérations du groupe $O_h$ [3], $1/r$ est totalement symétrique, $\partial/\partial x$ se tranforme comme $x$ : les fonctions $Y^J_{-K}$ et $Y^J_K$ se tranforment comme les polynomes

$$\Pi^J_{-K} = \frac{(-1)^J\sqrt{2+1}}{\sqrt{(J+K)!(J-K)!}}(x+iy)^K z^{J-K} \qquad \text{et} \qquad \Pi^J_K = \frac{(-1)^{J-K}\sqrt{2J+1}}{\sqrt{(J+K)!(J-K)!}}(x-iy)^K z^{J-K},$$

où les variables $x$, $y$ et $z$ sont liées par $x^2+y^2+z^2=0$, relation qui traduit la condition $\Delta(1/r)=0$ que nous avions précédemment.

Si nous ne tenons pas compte de cette relation, $x$, $y$ et $z$ sont des variables indépendantes qui forment la base d'une représentation du type $F_{1u}$; tout système complet de polynomes homogènes en $x$, $y$, $z$ de degré J est la base d'une représentation symbolisée par $(F_{1u})^J$; supposons cette base complètement réduite et désignons par $P_J$ les polynomes qui la composent; supposons de plus que le système de polynomes $P_J$ contient tous les polynomes $(x^2+y^2+z^2)P_{J-2}$, ce qui est possible puisque ces derniers sont linéairement indépendants et se comportent dans les opérations du groupe comme les différents polynomes $P_{J-2}$; il n'existe pas de polynome $P_J$ de la forme $(x^2+y^2+z^2)Q$ où Q soit linéairement indépendant des polynomes $P_{J-2}$. A chaque polynome $P_{J-2}$ on peut donc faire correspondre un polynome $P_J$ possédant les mêmes propriétés de symétrie et ayant la propriété de s'annuler lorsqu'on écrit $x^2+y^2+z^2=0$; les autres poly-

nomes $P_J$ restent linéairement indépendants. Il en résulte que la symétrie des harmoniques sphériques de degré J est représentée par $(F_{1u})^J - (F_{1u})^{J-2}$ ; elle est du type $g$ si J est pair, du type $u$ si J est impair.

En utilisant des tables classiques ([4]), ([5]) nous observons qu'il existe autant de combinaisons $A_1$ des harmoniques sphériques de degré J que de solutions à l'équation $J = 4r + 3s$, où $r$ et $s$ sont des entiers positifs ou nuls.

Une fonction $\alpha_1 = (x^4 + y^4 + z^4)^r (xyz)^s$ est du type $A_1$ et de degré J. Deux fonctions correspondant à des valeurs de $r$ et $s$ différentes sont linéairement indépendantes, car après élimination aussi complète que possible de $z$, les monomes de plus haut degré en $x$ ne sont pas les mêmes : ces fonctions forment donc un système complet de polynomes $A_1$. Nous pouvons, pour chaque système de valeurs de $r$ et $s$ compatible avec $4r+3s=J$ exprimer $\alpha_1$ en fonction linéaire des $\Pi^J_K$ et $\Pi^J_{-K}$, en tenant compte de la relation $x^2 + y^2 + z^2 = 0$. Il suffit alors de substituer $Y^J_K$ à $\Pi^J_K$ et $Y^J_{-K}$ à $\Pi^J_{-K}$ dans $\alpha_1$ pour obtenir la combinaison $A_1$ des harmoniques sphériques, correspondant aux valeurs de $r$ et $s$ choisies.

De façon analogue, on détermine les combinaisons $A_2$ en considérant la fonction

$$\alpha_2 = (x^4 + y^4 + z^4)^{r'} (xyz)^{s'} [x^2 (y^4 - z^4) + y^2 (z^4 - x^4) + z^2 (x^4 - y^4)]$$

et les combinaisons E en utilisant l'un et l'autre des deux systèmes.

$$\begin{cases} \varepsilon = (2z^2 - x^2 - y^2)(x^4 + y^4 + z^4)^{r''} (xyz)^{s''}, \\ \varepsilon' = \sqrt{3}\,(x^2 - y^2)(x^4 + y^4 + z^4)^{r''} (xyz)^{s''}; \end{cases}$$

$$\begin{cases} \varepsilon'' = (2z^4 - x^4 - y^4)(x^4 + y^4 + z^4)^{r'''} (xyz)^{s'''}, \\ \varepsilon''' = \sqrt{3}\,(x^4 - y^4)(x^4 + y^4 + z^4)^{r'''} (xyz)^{s'''}. \end{cases}$$

Les combinaisons linéaires des $Y^J_K$ du type $(F_1)_z$ et $(F_2)_z$ ont été données par Jahn ([2]).

(*) Séance du 1er février 1960.

([1]) J. C. MAXWELL, *Traité d'Électricité et de Magnétisme*, Gauthier-Villars, Paris, 1885.

([2]) H. A. JAHN, *Proc. Roy. Soc.*, A 168, 1938, p. 469.

([3]) Les considérations que nous développons s'appliquent au groupe $\mathcal{O}$ en supprimant les indices $u$ et $g$.

([4]) G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure II*, Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1956, p. 127.

([5]) E. WILSON, J. C. DECIUS et P. C. CROSS, *Molecular vibrations*, Mc Graw Hill, London, 1955, p. 333.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Quasi-particules et états collectifs des noyaux sphériques.* Note de MM. **Robert Arvieu** et **Marcel Vénéroni**, présentée par M. Louis de Broglie.

En vue d'applications aux noyaux on utilise une méthode analogue à celle employée par Bogoliubov dans l'étude des excitations collectives d'un état supraconducteur. On obtient un hamiltonien tenant compte des corrélations de paires et susceptible de décrire les modes collectifs d'un système de fermions en interaction dans un potentiel moyen sphérique.

L'analogie, suggérée par A. Bohr, B. R. Mottelson et D. Pines (1), entre l'énergie d'appariement de deux nucléons de moment angulaire total nul et les états « presque liés » formés à la surface de la mer de Fermi par deux électrons de moments opposés conduisit S. T. Belyaev (2) à appliquer à l'étude de la structure nucléaire la transformation canonique employée par Bogoliubov en superconductivité (3). Belyaev a pu ainsi étudier l'influence de cette énergie d'appariement sur les propriétés collectives des noyaux introduites phénoménologiquement. Reste le difficile problème d'expliquer ces propriétés à partir de l'interaction nucléon-nucléon ou du moins d'interactions effectives. En particulier, l'existence de spectres de caractère vibrationnel semble impliquer la coopération au voisinage de la surface d'un assez grand nombre de nucléons grâce à la partie à longue portée de l'interaction, c'est-à-dire aux plus petits multipôles de sa décomposition (4); les processus les plus importants doivent donc correspondre aux plus petits transferts de moment compatibles avec le modèle en couches. La méthode de Sawada (5), qui suppose la portée de l'interaction grande devant la distance entre les particules, pourrait sembler bien adaptée au cas des vibrations collectives des noyaux assez lourds (6). Toutefois, comme l'a montré Belyaev, les corrélations induites par l'énergie d'appariement doivent jouer un rôle très important. Précisément, Bogoliubov (3), afin de tenir compte de telles corrélations, a proposé une méthode généralisant aux quasi-particules celle de Sawada. Il semble donc naturel de l'adapter, en vue d'applications aux noyaux, au cas d'un système fini à symétrie sphérique (7). Nous nous contenterons dans cette Note de présenter l'hamiltonien qui en résulte sans pouvoir le discuter.

Soit un système de N nucléons identiques, en interaction dans un potentiel moyen sphérique V, d'hamiltonien :

$$\mathrm{H} = \sum_{1\,m_1} (\varepsilon_1 - \lambda)\, a^+_{1m_1} a_{1m_1} - \sum_{12} \langle 1\,m_1 \,|\, \mathrm{V} \,|\, 2\,m_2 \rangle\, a^+_{1m_1} a_{2m_2}$$
$$+ \frac{1}{2} \sum_{[1\,m_1,\,\ldots]} \langle 1\,m_1\, 2\,m_2 \,|\, \mathrm{W} \,|\, 3\,m_3\, 4\,m_4 \rangle\, a^+_{1m_1} a^+_{2m_2} a_{3m_3} a_{4m_4},$$

où $a^+_{1m_1}$ est l'opérateur de création d'un fermion dans l'état individuel

$n_1 l_1 j_1 m_1$, $\varepsilon_1$ l'énergie de cet état, $\lambda$ le potentiel chimique. Écrivons l'interaction effective W sous la forme

$$W(i, j) = \sum_k W_k = a \sum_k v_k(r_i, r_j)\,(C^k(i).C^k(j)),$$

$$\langle 1 m_1 2 m_2 | W | 3 m_3 4 m_4 \rangle = \sum_k f_k(1234)\,(\hat{j}_1 \hat{j}_2)^{-1} (-1)^{j_1+j_2+j_3+j_4}$$

$$\times \sum_q (-1)^q \langle j_4 k m_4 q | j_1 m_1 \rangle \langle j_3 k m_3 - q | j_2 m_2 \rangle,$$

$$f_k(1234) = a \langle l_4 s_4 j_4 \| C^k \| l_1 s_1 j_1 \rangle \langle l_3 s_3 j_3 \| C^k \| l_2 s_2 j_2 \rangle F^{(k)}(n_1 l_1 n_2 l_2 n_3 l_3 n_4 l_4)$$

$F^{(k)}$ est l'intégrale de Slater. La transformation canonique de Bogoliubov définie par $d^+_{1m_1} = u_1 a^+_{1m_1} + (-1)^{j_1+m_1} v_1 a_{1-m_1}$ $u_1^2 + v_1^2 = 1$ permet de séparer H en $H_0 + H'$ qui, eux-mêmes, se décomposent selon

$$H_0 = U + H_{11} + H_{20} + H_C, \qquad H' = H_{qp} + H_{31},$$

$$U = \sum_1 \hat{j}_1^2 \left\{ v_1^2 \left[ \tilde{\varepsilon}_{11} - \lambda - \frac{1}{2} \sum_2 v_2^2 [\hat{j}_1^{-1} \hat{j}_2 f_0(1221) - \hat{j}_1^{-2} f_k(1122)] \right] + \frac{1}{2} u_1 v_1 \Delta_{11} \right\},$$

$$H_{11} = \sum_{12} [(u_1 u_2 - v_1 v_2)(\tilde{\varepsilon}_{12} - \lambda \delta_{12}) - (u_1 v_2 + v_1 u_2)\Delta_{12}]\, \delta_{j_1 j_2} \delta_{l_1 l_2} \sum_{m_1} d^+_{1m_1} d_{2m_1},$$

$$H_{20} = -\frac{1}{2} \sum_{12} \hat{j}_1 [(u_1 v_2 + v_1 u_2)(\tilde{\varepsilon}_{12} - \lambda \delta_{12}) + (u_1 u_2 - v_1 v_2)\Delta_{12}]\, \delta_{j_1 j_2} \delta_{l_1 l_2} (A^{+21}_{00} + A^{21}_{00}),$$

$$H_C = \frac{1}{2} \sum_{1234} u_1 u_2 v_3 v_4 \sum_k \hat{k}^{-2} f_k(1234) \sum_q \{ 2 A^{+41}_{kq} A^{32}_{kq} + (-1)^q (A^{+41}_{kq} A^{+32}_{k-q} + A^{41}_{k-q} A^{32}_{kq}) \},$$

$$H_{qp} = \sum_{[1m_1,\ldots]} \sum_k \langle 1 m_1 2 m_2 | W_k | 3 m_3 4 m_4 \rangle \Big[ \frac{1}{2} (u_1 u_2 u_3 u_4 + v_1 v_2 v_3 v_4)$$

$$- (-1)^k u_1 v_2 v_3 u_4 \Big] d^+_{1m_1} d^+_{2m_2} d_{3m_3} d_{4m_4},$$

$$H_{31} = \sum_{23} u_2 v_3 \sum_{14k} (\hat{k} \hat{j}_4)^{-1} f_k(1234)\,(v_1 v_4 - (-1)^k u_1 u_4) \sum_{q m_1 m_4} \langle j_1 k m_1 q | j_4 m_4 \rangle A^{+32}_{kq}\, d^+_{1m_1} d_{4m_4} + \text{h.c.},$$

$$\tilde{\varepsilon}_{12} = \varepsilon_1 \delta_{12} - \langle 1 | V | 2 \rangle + \sum_3 v_3^2 \left[ \hat{j}_1^{-1} \hat{j}_3 f_0(1332) - \hat{j}_1^{-2} \sum_k f_k(1233) \right],$$

$$\Delta_{12} = \hat{j}_1^{-2} \sum_3 u_3 v_3 \sum_k (-1)^k f_k(1233), \qquad \delta_{12} = \delta_{n_1 n_2} \delta_{l_1 l_2} \delta_{j_1 j_2},$$

$$A^{+21}_{JM} = A^+_{JM}(n_2 l_2 j_2 n_1 l_1 j_1) = \sum_{m_1 m_2} \langle j_2 j_1 m_2 m_1 | JM \rangle d^+_{1m_1} d^+_{2m_2}, \qquad \hat{j} = \sqrt{2j+1};$$

U, $H_{11}$, $H_{20}$, $\tilde{\varepsilon}_{12}$ et $\Delta_{12}$ ont la même signification que chez Belyaev mais sont écrits ici dans le cas du couplage $j$-$j$. La différence d'énergie entre deux états $n_1 l_1 j_1$ et $n_2 l_1 j_1$ du modèle en couches est assez grande pour que, dans une première approche, on puisse considérer $H_{11}$ et $H_{20}$ comme diagonaux. $A^{12}_{kq}$ et $A^{+1'2'}_{k'q'}$ vérifient des règles de commutation qui, dans

certains cas, permettent de considérer ces opérateurs comme ceux de « quasi-bosons ».

$$\begin{aligned}[A^{12}_{kq}, A^{+1'2'}_{k'q'}] = {} & \delta_{kk'}\,\delta_{qq'}\,(\delta_{11'}\,\delta_{22'} + (-1)^{j_2-j_1+k}\,\delta_{12'}\,\delta_{21'}) \\ & - \delta_{11'}N(1,\, 2kq,\, 2'k'q') + \delta_{22'}(-1)^{j_1+j'_1+k+k'}N(2,\, 1kq,\, 1'k'q') \\ & + \delta_{12'}(-1)^{j_1+j'_1+k'}N(1,\, 2kq,\, 1'k'q') + \delta_{21'}(-1)^{j_1+j_2+k}N(2,\, 1kq,\, 2'k'q'),\end{aligned}$$

$$N(1,\, 2kq,\, 3k'q') = \sum_{m_2 m_3} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 \mid kq \rangle \langle j_1 j_3 m_1 m_3 \mid k'q' \rangle\, d^{+}_{3m_3}\, d_{2m_2}.$$

Dans une couche $A^{+11}_{kq}$ est nul si $k$ est impair; si $k$ est pair :

$$\sum_{q} [A^{11}_{kq}, A^{+11}_{kq}] = 2\hat{k}^2\left(1 - 2\hat{j}_1^{-2}\sum_{m_1} d^{+}_{1m_1}\, d_{1m_1}\right).$$

$A^{+12}_{kq}$ conserve ou non la parité d'un état suivant le signe de $(-1)^{l_1+l_2}$.

$H_c$ sera le principal responsable des effets collectifs; le terme $k = 2$ sera particulièrement important. $H_{qp}$ représente les interactions résiduelles entre les quasi-particules. Enfin $H_{31}$ couple ces dernières avec les modes collectifs.

(1) *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 936.
(2) *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 31, 1959, n° 11.
(3) N. N. Bogoliubov, V. V. Tolmachev et D. V. Shirkov, *A new method in the theory of superconductivity*, Chapman and Hall, 1959, chap. 4.
(4) B. R. Mottelson dans *Le problème à N corps*, Dunod, 1959, p. 283.
(5) *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 372.
(6) K. Ikeda, M. Kobayasi, T. Marumori, T. Shiozaki et S. Takagi, *Prog. Theor. Phys.*, 22, 1959, p. 663 et 21, 1959, p. 174.
(7) Dans une prépublication M. Kobayasi et T. Marumori appliquent les mêmes idées à un hamiltonien simplifié tenant compte de l'interaction d'appariement de Mottelson (4) et de la force quadrupolaire dans une couche.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Interactions à « images d'inversion » par rapport à* PM *et* CT. Note de M. **Kuo-Hsien Tzou**, présentée par M. Louis de Broglie.

On propose des interactions de fermions à « images d'inversion PM ou CT » et l'on étudie les conséquences de l'invariance d'image de ces interactions.

Dans une Note précédente [1], nous avons proposé des interactions des champs localisés à des coordonnées différentes qui sont images les unes des autres par rapport à certaines inversions. Nous y avons montré aussi comment se déduit la forme particulière V — A des interactions faibles des fermions. A ce sujet, nous avons considéré surtout les inversions CPT et M. Dans cette Note, nous tiendrons compte de certaines autres opérations d'inversion. Nous suivrons les mêmes définitions et adopterons les mêmes notations que dans la précédente Note [1].

Comme nous avons montré [2], les grandeurs

$$\bar{\psi}_{1I}\Omega\psi_{2A},\qquad \bar{\psi}_{1A}\Omega\psi_{2I},$$
$$\bar{\psi}_{1I}\Omega\gamma_4\psi_{2a},\qquad \bar{\psi}_{1a}\gamma_4\Omega\psi_{2I}$$

sont des tenseurs, si l'on choisit bien certains facteurs de phase. Ici $A\equiv I$, CPT, M, CPTM et $a\equiv P$, CT, PM, CTM, si l'on se borne aux huit inversions unitaires. Dans cette Note, nous prendrons en considération les tenseurs $\bar{\psi}_{1I}\Omega\gamma_4\psi_{2a}$ et $\bar{\psi}_{1a}\gamma_4\Omega\psi_{2I}$. A cause du facteur $\gamma_4$, nous préférons de définir $-\bar{\psi}_{1a}\gamma_4\Omega\psi_{2I}$ comme l'image d'inversion a de $\bar{\psi}_{1I}\Omega\gamma_4\psi_{2a}$ et *vice versa*. Prenons en particulier $a\equiv PM$ et supposons que les deux grandeurs images d'inversion PM soient identiques, à savoir

$$(1)\qquad \bar{\psi}_{1I}\Omega\gamma_4\psi_{2PM}=-\bar{\psi}_{1PM}\gamma_4\Omega\psi_{2I}.$$

Nous avons montré [3] que les opérateurs de champ engendrés de $\psi$ par PM sont

$$(2)\qquad (PM)\psi=i\gamma_4\gamma_5\psi_{PM},\qquad (PM)\bar{\psi}=i\bar{\psi}_{PM}\gamma_5\gamma_4.$$

On aura donc

$$(3)\qquad i\bar{\psi}_1\Omega\gamma_5(PM)\psi_2=-i(PM)\bar{\psi}_1\gamma_5\Omega\psi_2.$$

On peut montrer qu'il existe des opérateurs de champ normés de façon uniforme selon

$$(4)\qquad (PM)\psi=\pm\psi,\qquad (PM)\bar{\psi}=\pm\bar{\psi}.$$

Alors, tout comme dans le cas de CPT ou M [1], il y a pour (3) deux solutions différentes suivant les modes de normalisation des deux champs.

D'abord, s'ils sont normés d'une même manière,

(5) $$(PM)\psi_1 = \pm\psi_1 \qquad (PM)\psi_2 = \pm\psi_2,$$

les matrices $\Omega$ seront limitées à

(6) $$\Omega\gamma_5 = -\gamma_5\Omega, \qquad \Omega = \gamma_\mu(a_V + a_A\gamma_5).$$

Si les champs sont normés de manière opposée,

(7) $$(PM)\psi_1 = \mp\psi_1, \qquad (PM)\psi_2 = \pm\psi_2,$$

on aura

(8) $$\Omega\gamma_5 = \gamma_5\Omega, \qquad \Omega = a_S + a_P\gamma_5 \quad \text{ou} \quad \sigma_{\mu\nu}.$$

On démontre facilement que, en conséquence de l'identité (1), nous avons aussi

(9) $$\bar{\psi}_{1PM}\gamma_4\Omega\gamma_4\psi_{2PM} = \bar{\psi}_{1I}\Omega\psi_{2I},$$

une identité de deux images d'inversion PM également.

Nous posons maintenant une condition forte que toutes les quatre grandeurs images d'inversion PM de (1) et (9) soient égales selon

(10) $$-i\bar{\psi}_{1I}\Omega\gamma_4\psi_{2PM} = i\bar{\psi}_{1PM}\gamma_4\Omega\psi_{2I} = \bar{\psi}_{1PM}\gamma_4\Omega\gamma_4\psi_{2PM} = \bar{\psi}_{1I}\Omega\psi_{2I}.$$

Alors, si $\psi_1$ et $\psi_2$ sont normés d'une même manière, on aura

(11) $$\pm(\Omega\gamma_5 = -\gamma_5\Omega) = -\gamma_5\Omega\gamma_5 = \Omega, \qquad \Omega = \gamma_\mu(1 \pm \gamma_5),$$

deux solutions correspondant aux deux choix différents dans (5). Si, au contraire, ils sont normés de manière opposée, alors

(12) $$\pm(\Omega\gamma_5 = \gamma_5\Omega) = \gamma_5\Omega\gamma_5 = \Omega, \qquad \Omega = 1 \pm \gamma_5 \quad \text{ou} \quad \sigma_{\mu\nu}(1 \pm \gamma_5),$$

pour les deux choix différents dans (7).

Si l'on prend simplement $\bar{\psi}_{1a}\gamma_4\Omega\psi_{2I}$ pour l'image d'inversion a de $\bar{\psi}_{1I}\Omega\gamma_4\psi_{2a}$, l'identité des deux images d'inversion PM nous conduira, au lieu de (1), à la condition

$$\bar{\psi}_{1I}\Omega\gamma_4\psi_{2PM} = \bar{\psi}_{1PM}\gamma_4\Omega\psi_{2I},$$

puis aussi

$$\bar{\psi}_{1PM}\gamma_4\Omega\gamma_4\psi_{2PM} = -\bar{\psi}_{1I}\Omega\psi_{2I}.$$

Dans ce cas, les conclusions seront les contraires à celles dans les hypothèses (1) et (10), c'est-à-dire que les matrices (6) et (11) sont les solutions des normalisations opposées de $\psi_1$ et $\psi_2$, tandis que les matrices (8) et (12), au contraire, sont les solutions des normalisations identiques des deux champs.

Si, à la place de PM, on considère l'opération d'inversion CT, les conclusions seront exactement pareilles.

Il est évident que, si nous proposons des interactions par images d'inversion de quatre fermions, qui sont invariantes d'image par rapport à PM ou CT, ces interactions prendront toujours les mêmes formes particulières que celles caractérisées de façon semblable par CPT ou M, soit les expressions VA (21) ou SPT (22) de la Note (1).

On peut montrer que des opérateurs de champ spinoriel existent qui peuvent être normés selon (4) par rapport à CPT, M, CT, PM simultanément. Dans ce cas, les interactions VA (21) ou SPT (22) de la Note (1) sont invariantes d'image non seulement par rapport à CPT et M mais encore à PM et CT simultanément.

Par l'invariance d'image, nous n'obtiendrons rien des tenseurs $\bar{\psi}_{1I}\Omega\psi_{2A}$ ou $\bar{\psi}_{1I}\Omega\gamma_4\psi_{2a}$, lorsque $A \equiv I$ ou CPTM et $a \equiv P$ ou CTM, car ils sont identiques à leur image d'inversion respective automatiquement.

(1) K. H. Tzou, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 668.
(2) K. H. Tzou, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 474.
(3) K. H. Tzou, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 933.

(*Institut Henri-Poincaré, Paris.*)

ÉCHANGES THERMIQUES. — *Interprétation de l'action de champs électriques sur les transferts de chaleur dans les liquides diélectriques.* Note (*) de MM. **Emmanuel Bonjour** et **Jacques Verdier**, transmise par M. Louis Néel.

L'interprétation de Ashmann et Kronig pour les accroissements d'échanges thermiques dus à l'électroconvection s'étend au cas des liquides bouillants isolants. Pour des liquides relativement conducteurs, la corrélation simple ne s'applique pas, même en convection naturelle. En tenant compte des charges libres, on a établi et vérifié expérimentalement une nouvelle corrélation.

La formule de corrélation proposée par Ashmann et Kronig ([1]) pour l'interprétation de l'accroissement des échanges de chaleur par électroconvection dans les liquides diélectriques en convection libre s'écrit

$$\Delta_{\text{nu}} = \Delta\left(\frac{hd}{K}\right) = f(E_l . P_r), \tag{1}$$

où

$$E_l = \frac{\rho\left(\dfrac{d\varepsilon}{d\theta}\right) d^2 \Delta\theta\, E_0^2}{\eta^2} \quad \text{et} \quad P_r = \frac{C_p \eta}{K};$$

$d$, diamètre du fil;
$h$, coefficient d'échange;
$E_0$, champ à la surface du fil;
$\rho$, densité du liquide;
$\eta$, viscosité dynamique;
K, conductibilité thermique;
$C_p$, chaleur spécifique;
$\Delta\theta$, écart de température;
$d\varepsilon/d\theta = d\chi/d\theta$, variation thermique de la susceptibilité électrique.

Nous avons appliqué cette relation aux résultats obtenus ([2]) dans les liquides bouillants (champ $\sim$ 50 Hz) pour de faibles écarts de température. Dans le cas des liquides isolants les points obtenus (*fig.* 1) sont groupés en A. Ils s'alignent avec ceux (C) des auteurs précités et confirment l'incurvation de la droite de corrélation pour $E_l . P_r > 3.10^2$.

Par contre, les points relatifs à des liquides plus conducteurs se groupent en B dans une région différente. De tels liquides n'ayant pas été étudiés par Ashmann et Kronig en convection naturelle, nous avons fait nous-mêmes des mesures dans un montage similaire au leur et avons obtenu ainsi des points sensiblement alignés en (D) sur une parallèle à la droite des points relatifs aux liquides isolants (C), mais avec des abscisses diminuées dans un rapport voisin de 8.

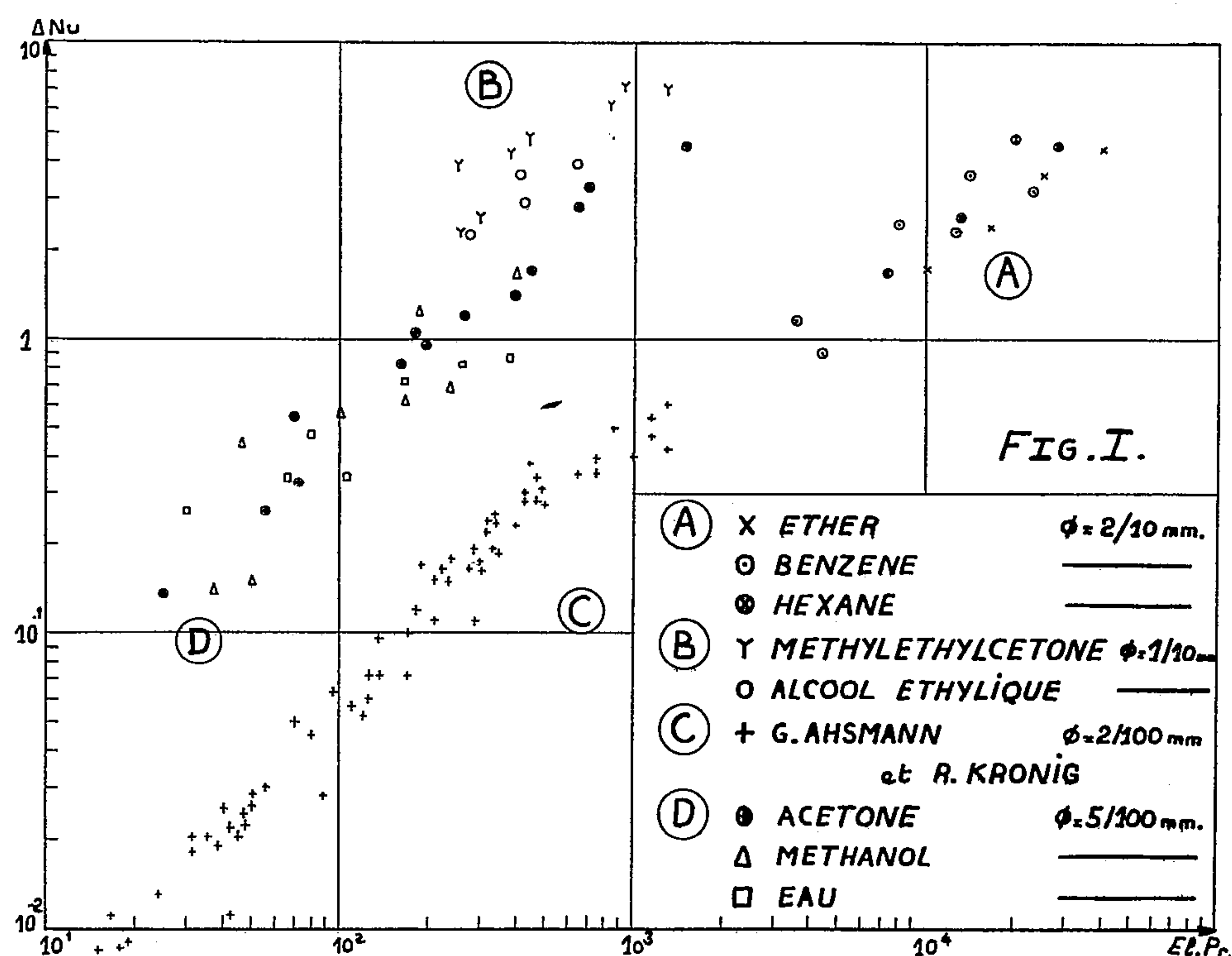
Nous avons attribué cet écart à la conductibilité importante de ces liquides ($0,5 < \sigma < 2.10^{-6}$ mho.cm$^{-1}$), c'est-à-dire à la présence d'ions $H^+$ et $OH^-$ ([3]).

La force agissant sur l'élément de volume ayant une densité de charge $q$ devient alors

(II) $$F = \left[\nabla\left(\rho \frac{d\chi}{d\theta} \frac{E^2}{2} - \frac{E^2}{2}\nabla\chi\right] + qE = \varphi + qE,$$

le terme $\varphi$ conduit à $E\rho$ de l'équation (I).

Le deuxième terme est la force de Coulomb exercée sur les charges des deux signes et provoquant leur déplacement. Le champ lui-même n'est pas modifié.




En remarquant que

$$\vec{E} = -\Delta\vec{V}, \qquad \vec{D} = \varepsilon\vec{E}, \qquad \vec{J} = \sigma\vec{E},$$

où $\vec{J}$, densité de courant; $\sigma$, conductibilité électrique et

$$\nabla . J + \frac{dq}{dt} = 0, \qquad \nabla . D = q,$$

on déduit que dans le cas d'un courant stationnaire ($dq/dt = 0$) ([4]) on a

(III) $$f = qE = \frac{\sigma}{\varepsilon}\nabla\left(\frac{\varepsilon}{\sigma}\right)\varepsilon E^2 = \frac{1}{\tau}\nabla\tau . \varepsilon E^2,$$

où $\tau$ est le temps de relaxation du milieu.

Entre deux points dont les températures sont $\theta$ et $\theta_0$ ($\Delta\theta = \theta_0 - \theta$) la variation de la force s'exprime

(IV) $$f - f_0 = \Delta\theta \left[\frac{d\tau}{d\theta} \nabla\sigma E^2\right]_0 \neq \Delta\theta \left(\frac{d\tau}{d\theta}\right)_0 \sigma_0 \nabla E^2,$$

soit en prenant $\varepsilon = \varepsilon_0 + a\Delta\theta$ et $\sigma = \sigma_0 - b\Delta\theta$ :

$$f - f_0 = \Delta\theta\, 2(a + b)\, \varepsilon_0 \frac{E_0^2}{r_0},$$

on a de même

(V) $$\varphi - \varphi_0 = \Delta\theta\, a \varepsilon_0 \frac{E_0^2}{r_0}, \qquad \text{d'où} \qquad F - F_0 = \Delta\theta (3a + 2b)\, \varepsilon_0 \frac{E_0^2}{r_0};$$

d'où le nombre caractéristique

(VI) $$E_l' = \frac{\rho(3a + 2b)\, \varepsilon_0\, d^2\, \Delta\theta\, E_0^2}{\eta^2}.$$

Les valeurs de $a$ (5) et de $b$ obtenues par des mesures de conductibilité conduisent à un rapport $E_{l'}'/E_l = [(3\,a + 2\,b)/a] \sim 7$ à 8, qui correspond sensiblement au décalage des abscisses (C — D) constaté dans le cas des liquides conducteurs.

L'explication proposée rend donc compte dans de bonnes conditions des échanges par convection dans ces liquides. On peut expliquer l'écart plus important (A — B) constaté dans le cas de l'ébullition, et la dispersion des points en fonction de $\Delta\theta$ dans le cas de la convection naturelle (D) par l'approximation faite dans l'équation (IV) où $(\nabla\sigma)_0$ est négligé.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) G. Ashmann et R. Kronig, *Appl. Sc. Res.*, A 2, 1950, p. 235; Erratum, A 3, 1951, p. 83.
(2) L. Bochirol, E. Bonjour et L. Weil, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 76.
(3) R. Guizonier et M. Bernard, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 684.
(4) J. A. Stratton, *Electromagnetic Theory*, Mc Graw-Hill, 1941, p. 222.
(5) *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publishing Co., 39e éd., 1957-1958.

(*Laboratoire de Basses températures du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Étouffement de la contre-émission dans l'air comprimé. Application aux générateurs de haute tension et aux électrofiltres.* Note (*) de M. **Nguyen-Trinh Dzoanh**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On analyse dans l'ensemble, l'influence très défavorable de la contre-émission quand elle s'est installée progressivement dans l'ioniseur des machines de haute tension à courant de particules électrisées ou dans un électrofiltre. Ces derniers ne sont pas paralysés par la contre-émission, mais leur efficacité est fortement affaiblie. Une surpression de quelques kilogrammes par centimètre carré peut étouffer complètement ce phénomène indésirable.

1. Dans les travaux précédents, nous avons signalé que le débit électrique I des générateurs de haute tension à courant de particules électrisées est nettement affaibli par le phénomène de contre-émission [1] causé par le dépôt des particules isolantes sur la paroi interne de l'ioniseur (système de charge du générateur). Ce dépôt devient le siège de l'émission d'ions de signe contraire à ceux émis par le fil axial coronisant. Le champ bi-ionisé ainsi créé est encore pratiquement constant dans tout l'espace cylindrique et conserve même une valeur très voisine de celle qu'il aurait ($E_0$) sans contre-émission. Mais la théorie montre et l'expérience confirme que la charge limite acquise par des particules isolantes traversant l'espace ionisé n'est plus la même. Par un calcul simple, on a donc, en première approximation, l'expression du courant I débité par le générateur dans les deux cas : sans et avec contre-émission :

$$(1)\quad \begin{cases} I \text{ sans C. E.} = \dfrac{3}{4}\left[1 + 2\dfrac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right] \dfrac{E_0 R^2 u\, m}{\delta a}, \\ I \text{ avec C. E.} = I_{\text{sans C. E.}} \dfrac{\sqrt{\tau} - 1}{\sqrt{\tau} + 1}, \end{cases}$$

$m$, $a$, $\delta$, $\varepsilon$ respectivement : nombre de grammes de particules par centimètre cube, rayon, masse spécifique et pouvoir inducteur spécifique des particules isolantes;

R, rayon de l'ioniseur;

$u$, vitesse du courant gazeux;

$E_0$, champ électrique ionisé dû au fil axial;

$\tau$, taux de contre-émission.

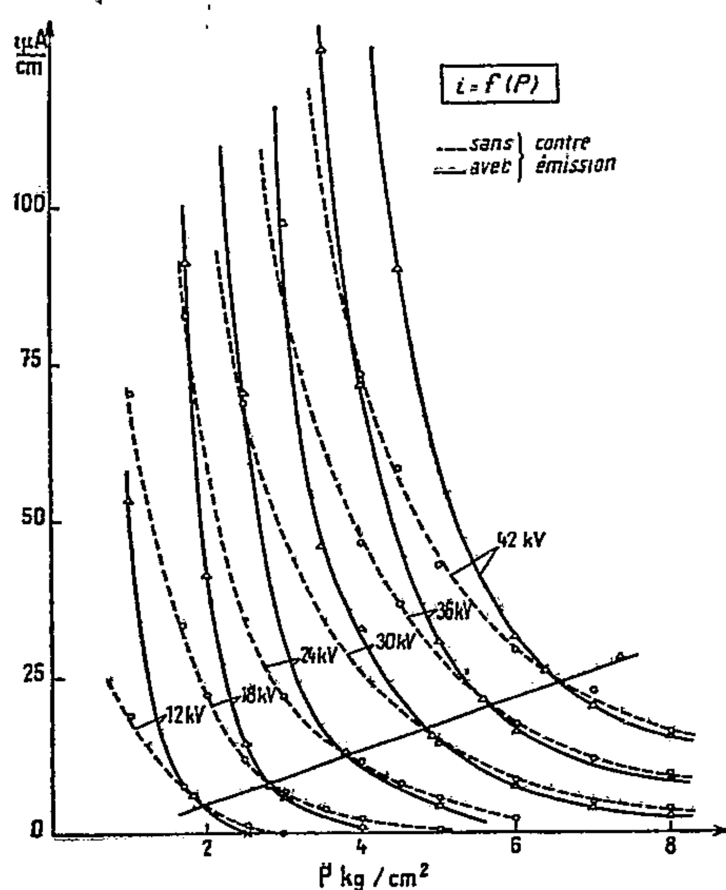
La formule (1) montre que plus le taux de contre-émission est élevé, moins grand est le courant débité I.

2. Étant basés sur le même principe, les électrofiltres utilisés pour la précipitation des poussières notamment dans les centrales thermiques, possèdent les mêmes inconvénients. Le rendement de ceux-ci devient défectueux après quelques dizaines de minutes de fonctionnement : temps nécessaire pour la naissance de la contre-émission. Les conséquences sont

graves. En effet, pour avoir un rendement acceptable, l'appareil doit être prévu plus largement que s'il restait à l'état initial.

D'après les calculs relatifs à un cas bien déterminé ([2]), si l'on fixe par avance le rendement, il faut des électrofiltres de 3,5 m de long lorsque la contre-émission se produit, au lieu de 0,80 m, pour filtrer des particules d'environ 5 $\mu$.

Quant aux particules plus fines, de l'ordre d'un micron, la situation est encore pire, car dans les mêmes conditions, il faut des électrofiltres de 13,4 m de long au lieu de 0,80 m.




Variation du courant d'ionisation avec la pression dans les deux cas suivants : avec et sans contre-émission.

3. *Résultats et discussion.* — Pour remédier à ces inconvénients, nous avons étudié la contre-émission artificielle en utilisant une cellule idéale constituée par un fil fin et un cylindre, coaxiaux, avec revêtement intérieur de toile de nylon. Les résultats obtenus, traduits par les courbes ci-dessous, montrent qu'à température constante, une surpression de l'air (résultats semblables dans l'oxygène, aussi bien en tension négative qu'en tension positive) permet de réduire sensiblement la contre-émission. Pour une tension donnée, le point de croisement des deux courbes (pleine et pointillée : *voir* graphique) peut être pratiquement considéré comme le point d'arrêt à partir duquel la contre-émission prend fin. Au-delà de ce point, vers la droite du graphique, le courant d'ionisation relatif au cas de contre-émission artificielle (courbe pleine) est légèrement plus faible que celui sans contre-émission (pas de nylon). Ce fait serait dû au rapport de la surface utile et de la surface recouverte par l'isolant poreux (le nylon) de l'électrode périphérique, lorsque la contre-émission n'existe plus.

On remarque que :

α. Ces points d'arrêt, pour différentes tensions appliquées, sont sensiblement sur une droite Δ. Il y a approximativement proportionnalité entre la pression et la tension correspondante pour laquelle la contre-émission prend fin.

β. Quand la contre-émission est faible, la pente de la droite Δ est plus forte et son ordonnée à l'origine plus grande en valeur algébrique.

Deux causes principales peuvent être à l'origine de l'étouffement rapide de la contre-émission par suite de l'élévation de la pression :

*a.* D'une part, la mobilité des ions devient plus petite : une même quantité d'ions chargés s'accumule sur la surface du nylon pendant un temps plus long qu'à la pression normale.

*b.* D'autre part, les décharges vers la paroi, issues de la surface poreuse chargée assimilée à une mosaïque de petits condensateurs indépendants, se produisent plus difficilement, car le potentiel explosif y devient plus élevé. D'ailleurs sur la surface du nylon, les aigrettes dont la luminosité devient faible sont de plus en plus rares quand la pression augmente.

4. *Applications.* — A. On peut dans certains cas concevoir des électrofiltres à haute pression qui compenseraient la température relativement élevée du gaz à filtrer afin de maintenir la densité de celui-ci constante (3), car, ici encore, la loi de Paschen a coiffé le phénomène et reste valable pour le cas de contre-émission. Signalons en passant qu'en utilisant la tension positive au lieu de la tension négative dans les électrofiltres, les dimensions de ceux-ci, toutes choses égales, pourraient être réduites, mais aux pressions élevées, aux environs de 10 kg/cm², l'effet couronne positif disparaît (4).

B. La mise sous pression intérieure des générateurs de haute tension à courant de particules électrisées dont un prototype prévu pour 10 kg/cm² est en cours de réalisation au laboratoire, présente un double avantage :

*a.* supprimer ou au moins réduire notablement la contre-émission qui affaiblit la charge limite des particules isolantes;

*b.* éviter les décharges nuisibles, issues de la colonne de particules chargées à la sortie de l'ioniseur, contre la paroi de celui-ci qui est au potentiel zéro.

Les résultats très encourageants obtenus des expériences dans ce sens sur le petit générateur d'essai (5) semblent confirmer ce point de vue.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) NGUYEN-TRINH DZOANH, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1477.

(2) M. PAUTHENIER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 187.

(3) J. ROUSSE, *Thèse Ingénieur-Docteur*, 1947.

(4) A. BOULLOUD, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2542.

(5) NGUYEN-TRINH DZOANH, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1833.

(*Laboratoire des Hautes Tensions du C. N. R. S., Bellevue.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Études des caractéristiques locales des photomultiplicateurs.* Note (*) de M. **Pierre Cachon**, présentée par M. Francis Perrin.

L'appareil décrit est destiné à étudier les caractéristiques des photomultiplicateurs dans leurs conditions normales d'emploi. Il permet en particulier d'établir instantanément la carte des sensibilités et des retards de la photocathode vue à travers le multiplicateur.

En diaphragmant la surface utile de la photocathode par l'optique d'entrée du photomultiplicateur, il a été possible d'établir la carte du bruit de cette dernière.

Le photomultiplicateur étudié est éclairé par une succession d'impulsions lumineuses très brèves issues d'un générateur dont le principe a été détaillé dans une publication précédente [1].

Ce générateur est constitué d'un tube cathodique, du type spot mobile, dont le wehnelt, normalement bloqué, reçoit des impulsions électriques positives de $3.10^{-9}$ s. Son écran, à très faible rémanence, a un rayonnement centré sur 4 000 Å. Les impulsions lumineuses obtenues ont un temps de montée de $2.10^{-9}$ s, une durée à mi-hauteur de $2{,}5.10^{-8}$ s. Les fluctuations de temps entre les milieux de la montée du signal électrique de déblocage et de l'impulsion lumineuse sont inférieures à $2.10^{-10}$ s pour une déflexion du spot atteignant 4 cm. Un objectif forme l'image de ce spot sur la photocathode avec un grandissement de 2. Une déflexion électromagnétique du spot mobile permet une exploration de toute la surface de la photocathode du photomultiplicateur en étude.

Les photocathodes des photomultiplicateurs actuels étant, dans la majorité des cas, circulaires, il m'a paru indiqué d'utiliser pour l'exploration une spirale à pas serré. Ce mode d'exploration implique, si l'on désire avoir une densité d'analyse constante, une fréquence des signaux de déblocage du spot mobile proportionnelle au rayon vecteur.

Dans l'appareil réalisé, la vitesse angulaire de rotation est de $350 \times 2\pi$. On décrit 16 2/3 spirales par seconde. Les deux fréquences correspondantes sont synchronisées sur le réseau d'alimentation.

Le générateur d'impulsions électriques de déblocage, équipé de deux étages de tubes à émission secondaire, est piloté par un générateur interférentiel dont la fréquence de sortie est proportionnelle à l'amplitude du rayon vecteur. Cette fréquence varie de zéro à un maximum déterminé par le taux de comptage limite des analyseurs suivant le photomultiplicateur; dans le cas présent cette limite est de 50 kHz.

Les impulsions électriques issues du photomultiplicateur ainsi éclairé sont analysées de plusieurs manières :

Dans le domaine de linéarité du photomultiplicateur, l'amplitude des impulsions de sortie mesure directement la sensibilité locale du point éclairé de la photocathode. Ces impulsions sont envoyées sur le wehnelt

d'un tube cathodique dont le spot est défléchi en synchronisme avec l'analyse de la photocathode. On obtient ainsi instantanément une carte de la sensibilité de la photocathode traduite en brillance sur le tube cathodique récepteur.

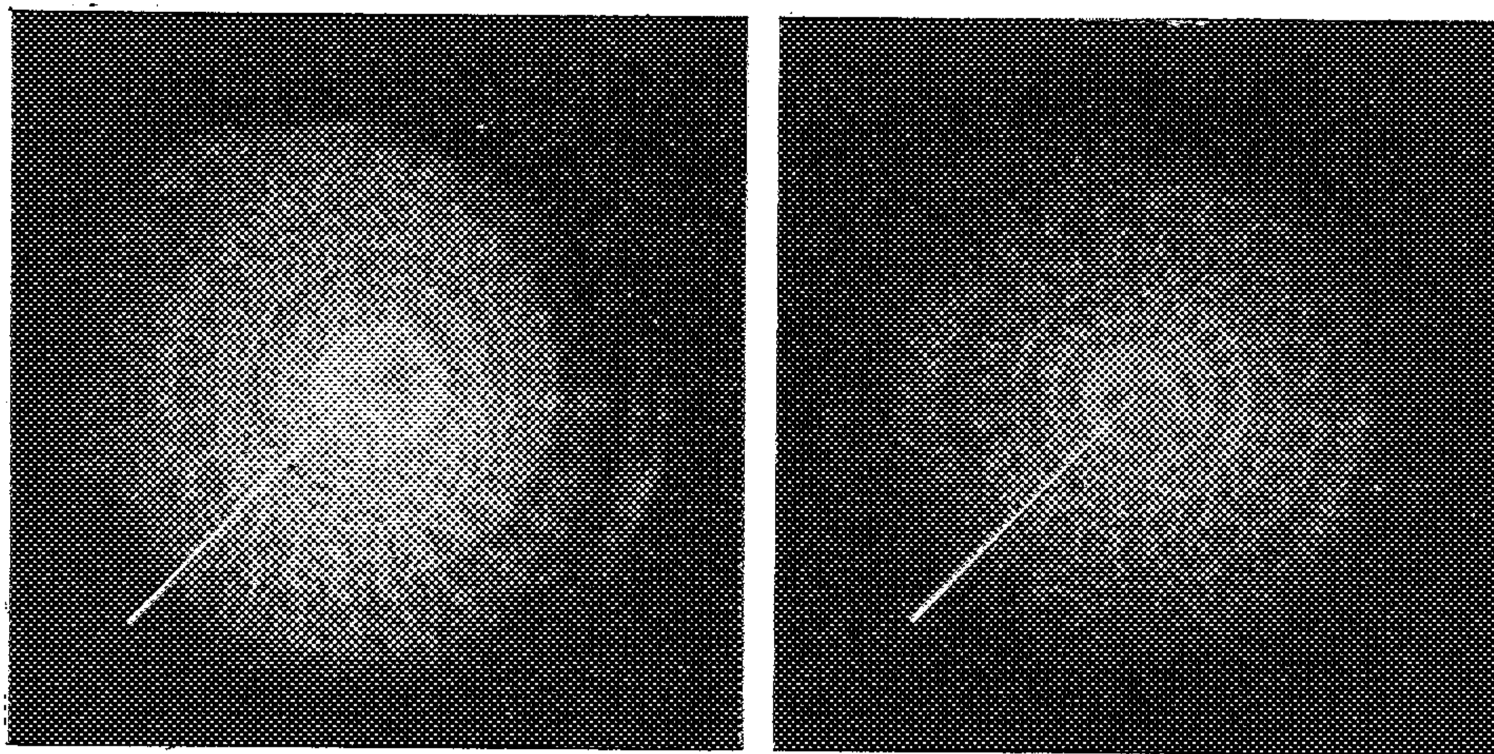


Fig. 1.
Oscillogramme de carte.
Sensibilité. Retard.

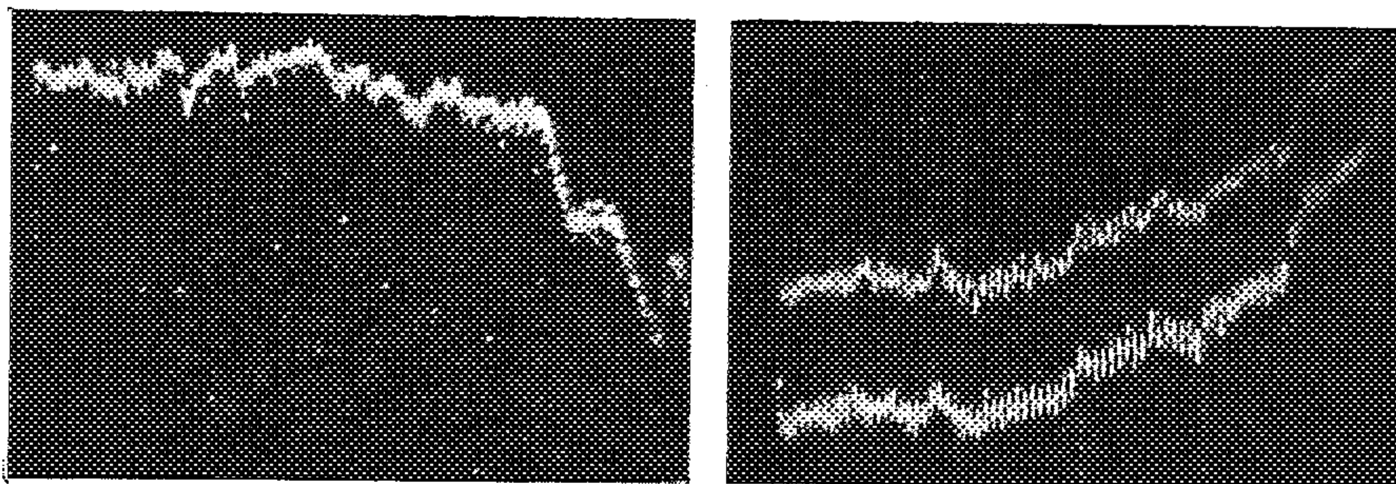


Fig. 2.
Analyse radiale.
Sensibilité relative. Différence de retard.

L'analyse du centre au bord est représentée de gauche à droite du cliché.
Sur le cliché retard les deux expositions correspondent à une différence de temps de $10^{-9}$ s.

La modulation du wehnelt doit se faire par l'intermédiaire d'un élargisseur d'impulsion respectant le spectre d'amplitude des impulsions du photomultiplicateur; les impulsions élargies étant rectangulaires et d'environ 2 μs de largeur. Ces impulsions élargies peuvent être analysées dans un sélecteur d'amplitude donnant la répartition de la sensibilité de l'ensemble de la photocathode.

Le front du signal sortant du photomultiplicateur a un retard par rapport au front de celui qui débloque le spot mobile égal, à une constante

près, au temps de transit correspondant au point éclairé de la photocathode. Pour pouvoir mesurer et analyser le spectre de ces temps de transit, les pieds de ces deux séries d'impulsions sont comparés par un convertisseur temps-amplitude, les impulsions résultantes étant proportionnelles aux différences de temps, préalablement compensées par une ligne à retard. La stabilité intrinsèque de tout l'ensemble est supérieure à $10^{-10}$ s. Ces dernières impulsions peuvent être comme précédemment, soit observées sur un tube cathodique balayé en synchronisme avec le spot mobile (on obtient alors la carte des temps de transit du photomultiplicateur), soit analysées dans un sélecteur donnant le spectre du temps de transit et de ses fluctuations.

Afin de pouvoir faire des mesures rapides sur une zone prédéterminée de la photocathode, nous avons adjoint à l'appareil la possibilité d'exploration radiale. Pour cela le générateur d'impulsions de déblocage du spot mobile est piloté par la fréquence de rotation de la spirale, soit 350 Hz, par l'intermédiaire d'un étage déphaseur réglable. On obtient ainsi une succession d'impulsions lumineuses alignées suivant un rayon et décalable de 360°.

L'observation des impulsions de sortie dont l'amplitude traduit, soit la sensibilité, soit le retard correspondant aux points éclairés, peut alors se faire sur un oscillographe dont le balayage vertical est réalisé par les impulsions elles-mêmes et le balayage horizontal par un signal proportionnel au rayon d'analyse. On obtient une courbe donnant; soit la sensibilité, soit le retard le long du rayon analysé. Les fluctuations de ces deux variables en chaque point du rayon sont traduites par l'élargissement de la courbe.

Les cartes précédemment obtenues permettent de localiser rapidement les irrégularités de la photocathode et de déterminer les limites de la zone utile. Elles permettent de suivre les modifications de collection dues aux réglages des électrodes focalisatrices ou déflectrices lorsqu'elles existent, ou aux influences perturbatrices extérieures d'origine magnétique ou électrostatique.

En profitant de ces réglages et avec des champs magnétiques extérieurs on peut limiter la zone active de la photocathode à une tache de quelques millimètres carrés située sur un point quelconque et repérable de la photocathode.

Il est alors possible de déterminer pour l'aire isolée le courant d'obscurité de la photocathode et sa contribution au bruit. D'où la possibilité de tracer une carte de bruit.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) P. Cachon et A. Sarazin, *Onde électrique*, nos 377-378, août-septembre 1958, p. 617 à 621.

(*Institut d'Études nucléaires, Université d'Alger.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur le rôle de l'émission froide d'électrons par effet de champ dans l'entretien, à la cathode, de la décharge électrique en gaz très raréfié.* Note (*) de M. HENRI DOUCET, transmise par M. André Léauté.

L'émission secondaire d'électrons à la cathode, sous l'impact des ions positifs, ne suffit pas à rendre compte de l'entretien de la décharge électrique en gaz très raréfié. L'hypothèse d'une émission par effet de champ, sous l'action de la charge d'espace due aux ions positifs, est proposée et se trouve corroborée par les premiers résultats expérimentaux.

Depuis les travaux d'Induni, on sait que les cathodes froides donnent, en gaz très raréfié, une émission d'électrons ayant une faible dispersion des vitesses et utilisables, de ce fait, en microscopie électronique. Les théories admises ([1]) attribuent principalement cette émission à une émission secondaire sous le choc des ions positifs accélérés vers la cathode. Cependant, cette explication s'accorde mal avec la faible dispersion des vitesses d'émission. En outre, aux très basses pressions utilisées, la probabilité d'ionisation par les électrons émis est trop faible pour expliquer l'entretien de la décharge si l'on tient compte que le coefficient $\gamma$ d'émission secondaire est au plus de l'ordre de l'unité, et même, selon Hagstrum ([2]), toujours inférieur à 0,3.

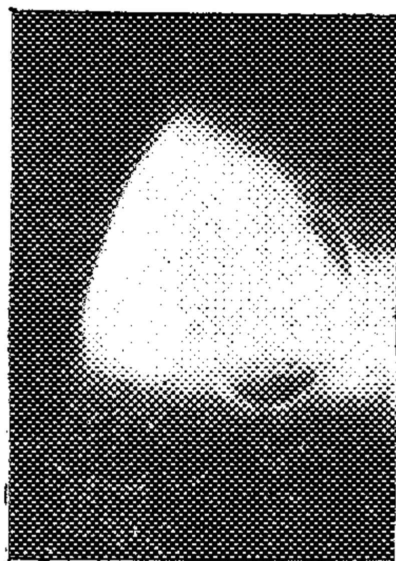


Fig. 1.

Il paraît nécessaire d'envisager un mécanisme différent. Nous avons pensé à l'émission froide par effet de champ sous l'action d'un fort gradient local, dû à la charge positive des ions arrivant à la cathode. Cependant, le gradient de potentiel produit dans une décharge de type cylindrique entre deux électrodes planes, tel que l'ont étudié, sous diverses approximations, Engel et Steenbeck ([3]), Varney, White, Loeb et Posin ([4]), puis Ward ([5]), à l'aide de calculateurs électriques analogiques, semble trop faible pour produire cette émission.

Mais, si l'on considère une décharge de type conique, un calcul sommaire montre que la concentration des ions positifs au sommet de la décharge

est capable, malgré la raréfaction du gaz, de produire à la cathode un champ suffisant pour provoquer l'émission froide, avec une tension entre électrodes de l'ordre de 10 000 V : on constate effectivement sur la cathode, après fonctionnement, une attaque localisée au centre; d'autre part, on observe qu'aux basses pressions utilisées la décharge se concentre en un cône, ainsi que le montre la photographie de la figure 1.

L'émission électronique $i$ à la cathode est, dans ces conditions, la somme de l'émission de champ sous l'action d'un champ extracteur E, et de l'émission secondaire due au courant ionique I :

$$i = a \exp\left(-\frac{b}{E}\right) + \gamma I,$$

où $a$ et $b$ sont deux constantes indépendantes des courants, des pressions et du champ E.

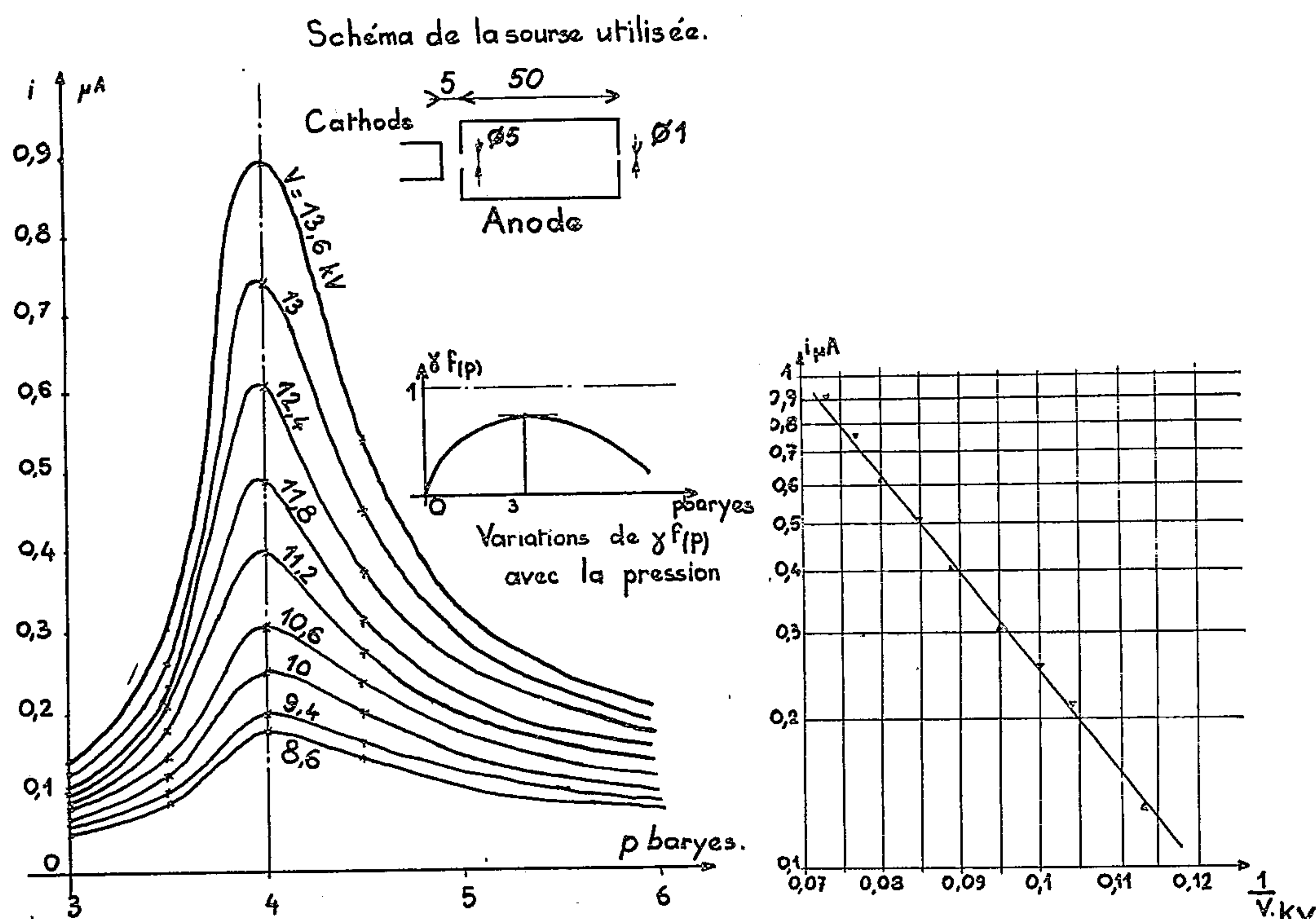



Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Variations de l'intensité électronique avec la pression.

Fig. 3. — Variations de la valeur maximale de $i$ avec la tension.

Le courant ionique I est proportionnel à $i$; le coefficient de proportionnalité est fonction de la pression $p$ et ne dépend de la tension accélératrice V que par la faible variation de la section efficace d'ionisation. Les recombinaisons étant très rares aux très basses pressions, on peut écrire : $I = i\,f(p)$.

La condition d'entretien de la décharge est donc

$$i = \frac{a \exp\left(-\frac{b}{E}\right)}{1 - \gamma f(p)}.$$

Les variations de la fonction $f(p)$ peuvent être évaluées en tenant compte de la disposition géométrique des électrodes et des pertes d'ions dues à leur répulsion par la charge d'espace positive formée près de la cathode. Le facteur $1 - \gamma f(p)$ passe par un minimum de l'ordre de quelques dixièmes d'unité pour une pression de l'ordre de 3 à 7 baryes.

Si l'on admet que le champ extracteur E varie approximativement comme V, avec une correction de charge d'espace fonction du facteur de multiplication ionique $1/[1 - \gamma f(p)]$, on voit que :

1° pour une valeur donnée de V, le courant électronique $i$ doit être maximal pour une pression indépendante de V, correspondant au minimum de $1 - \gamma f(p)$;

2° cette valeur maximale de $i$ doit être une fonction exponentielle négative de l'inverse de la tension appliquée entre les électrodes.

Nous avons procédé à des expériences (6) avec une cathode du type Induni, comportant une distance d'ionisation limitée à 5 cm par un diaphragme (*fig.* 2). Nos relevés expérimentaux (*fig.* 2 et 3), bien que limités par nos possibilités expérimentales de tension entre les électrodes, confirment bien les prévisions établies sur la base théorique que nous venons d'indiquer. Cette concordance rend souhaitable d'étendre les expériences à des tensions plus élevées.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) P. GRIVET et BORDAS, *Optique électronique*, 2, p. 147.

(2) H. D. HAGSTRUM, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 325-336.

(3) A. VON ENGEL et M. STEENBECK, *Elektrische Gasentladungen*, Verlag Julius Springer, 1934, Berlin, 2, p. 48-57.

(4) VARNEY, WHITE, LOEB et POSIN, *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 818.

(5) A. WARD, *Bull. Ann. Phys. Soc.*, 2e série, 2, 1957, p. 68-82; *Phys. Rev.*, 112, n° 6, 1958, p. 1852.

(6) Laboratoires de l'École Polytechnique.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Polarisation rotatoire magnétique dans les plasmas. Application à la mesure de la densité électronique.* Note de MM. **Terenzio Consoli** et **Michel Dagai**, présentée par M. Francis Perrin.

On détermine la rotation d'une onde polarisée linéairement, traversant une couche de plasma. Un réseau de courbes permet d'appliquer ces résultats à la mesure de la densité électronique d'un plasma en évolution.

Nous nous sommes proposés de faire, sous certaines hypothèses, une étude systématique de la rotation du vecteur champ électrique d'une onde polarisée linéairement, se propageant dans un plasma parallèlement à la direction du champ magnétique. Cette étude nous a permis de déterminer les fréquences de sondage optimal pour la mesure de la densité électronique, d'un plasma en évolution dans une bouteille magnétique. Les résultats des calculs se présentent sous la forme d'un ensemble de tableaux et de réseaux de courbes, couvrant les valeurs suivantes des paramètres :

$$10^8 \text{ e/m}^3 < \text{densité électronique} < 10^{24} \text{ e/m}^3,$$
$$10^{-4} \text{ gauss} < \text{champ magnétique} < 10^7 \text{ gauss},$$
$$10^7 \text{ c/s} < \text{fréquence de sondage} < 10^{15} \text{ c/s}.$$

Nous ne présenterons dans le présent article qu'un réseau de courbes correspondant à une fréquence de sondage déterminée.

Hypothèse. — On considère une lame de plasma d'épaisseur $l$, placée dans un champ magnétique uniforme et constant, orienté suivant la direction $z$.

On suppose que la fonction de distribution de la densité est à symétrie de révolution : $n = f(z, r)$, où $r^2 = x^2 + y^2$ et s'annule aux limites pour $z = 0$ et $z = 1$.

L'onde incidente polarisée linéairement est normale à la surface de séparation du plasma et du milieu extérieur.

La fréquence de collision, l'effet des ions et de la température, seront considérés dans la première approximation présentée, comme étant négligeables.

Le mouvement d'agitation thermique affecte particulièrement les ondes lentes dont la vitesse de phase est comparable à la vitesse thermique. Il n'en est pas tenu compte dans les résultats présentés sous forme de courbes.

La longueur d'onde de sondage sera supposée très petite relativement aux dimensions transversales de la lame de plasma.

Expression de la rotation. — La rotation du vecteur champ électrique de l'onde émergeante de la lame de plasma est donnée par

$$\varphi(t/m) = \frac{f}{2c}\int_0^l F(z)\,dz,$$

où

$$F(z) = n_g - n_d = \left(1 - \frac{X}{1+Y}\right)^{\frac{1}{2}} - \left(1 - \frac{X}{1-Y}\right)^{\frac{1}{2}},$$

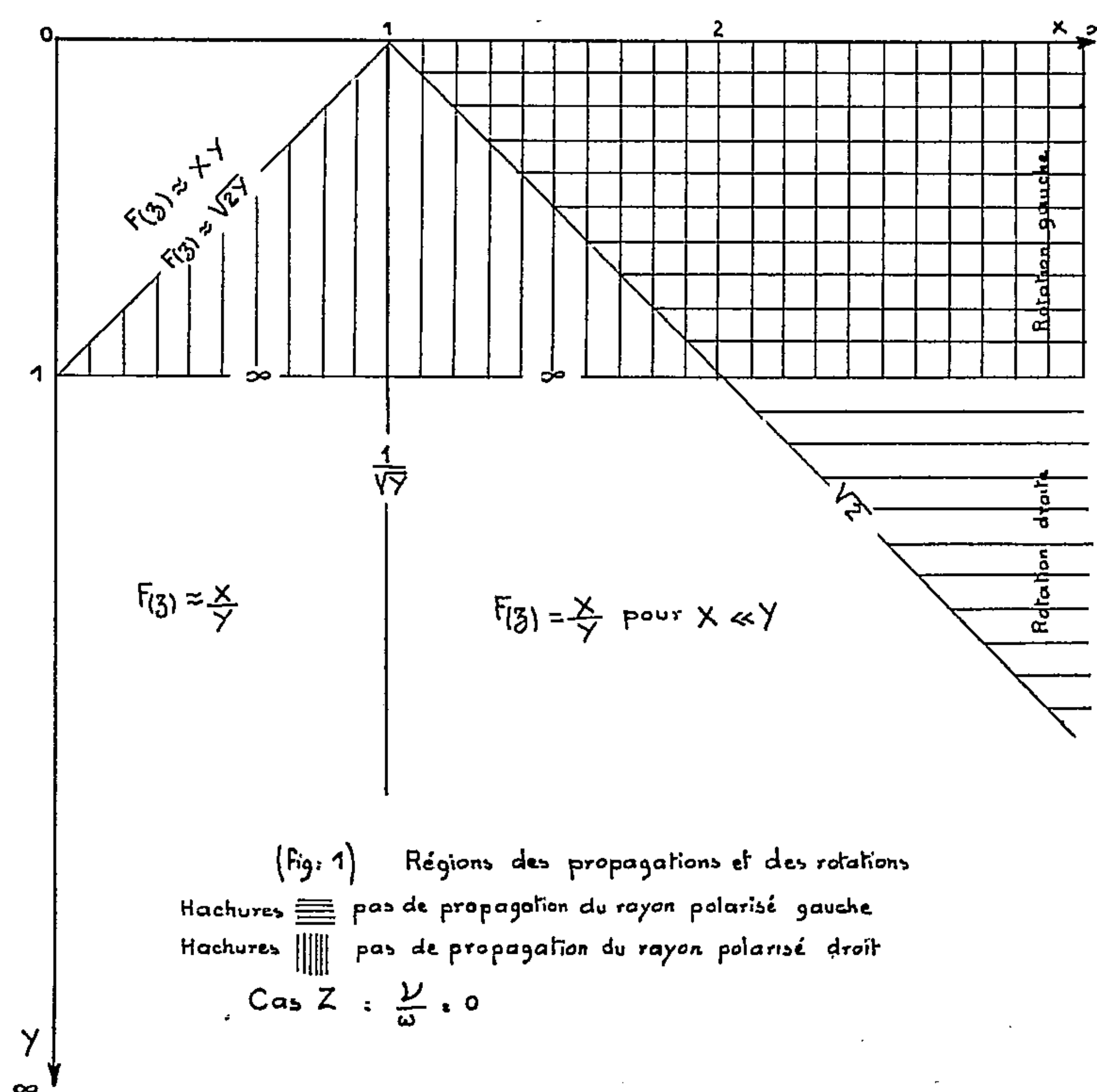
avec

$$X = \frac{f_p^2}{f^2} \quad \text{et} \quad Y = \frac{f_c}{f}.$$

Si l'on tient compte des collisions, F (z) est une fonction complexe

$$F(z) = F_r(z) + j F_j(z).$$

La rotation dépend alors de la partie réelle et l'ellipticité de l'onde résultante de la partie imaginaire.




(Fig. 1) Régions des propagations et des rotations
Hachures ≡ pas de propagation du rayon polarisé gauche
Hachures ||||| pas de propagation du rayon polarisé droit
Cas Z : $\frac{\nu}{\omega}$ = 0

*Régions des propagations. Formules approchées.* — Les régions où il y a propagation dans le cas $Z = \nu/\omega = 0$, $\nu$ étant la fréquence de collision, sont représentées sur la figure 1. Il y a propagation des deux rayons dans les parties non hachurées, qui fixent les limites du calcul. Dans ces régions, on peut exprimer F (z) par des expressions (*fig.* 1) qui permettent un calcul très approché de la rotation.

Une tabulation permet un calcul précis qu'on peut représenter par un réseau de courbes universelles $\varphi = f(X, Y, Z)$ d'où l'on déduit les réseaux $\varphi = f(N, B)$, N et B étant la densité électronique en électrons par mètre cube et le champ en gauss.

On a représenté sur la figure 2 le réseau correspondant à une longueur d'onde de sondage de 4 mm.

*Application de la méthode et des courbes.* — Par son principe même, la méthode ne peut servir que pour la mesure de la densité globale longitudinale. Elle constitue une méthode complémentaire aux procédés transversaux; mais elle présente sur ces derniers l'important avantage de pouvoir suivre dans un très large intervalle la variation de densité d'un plasma en évolution.

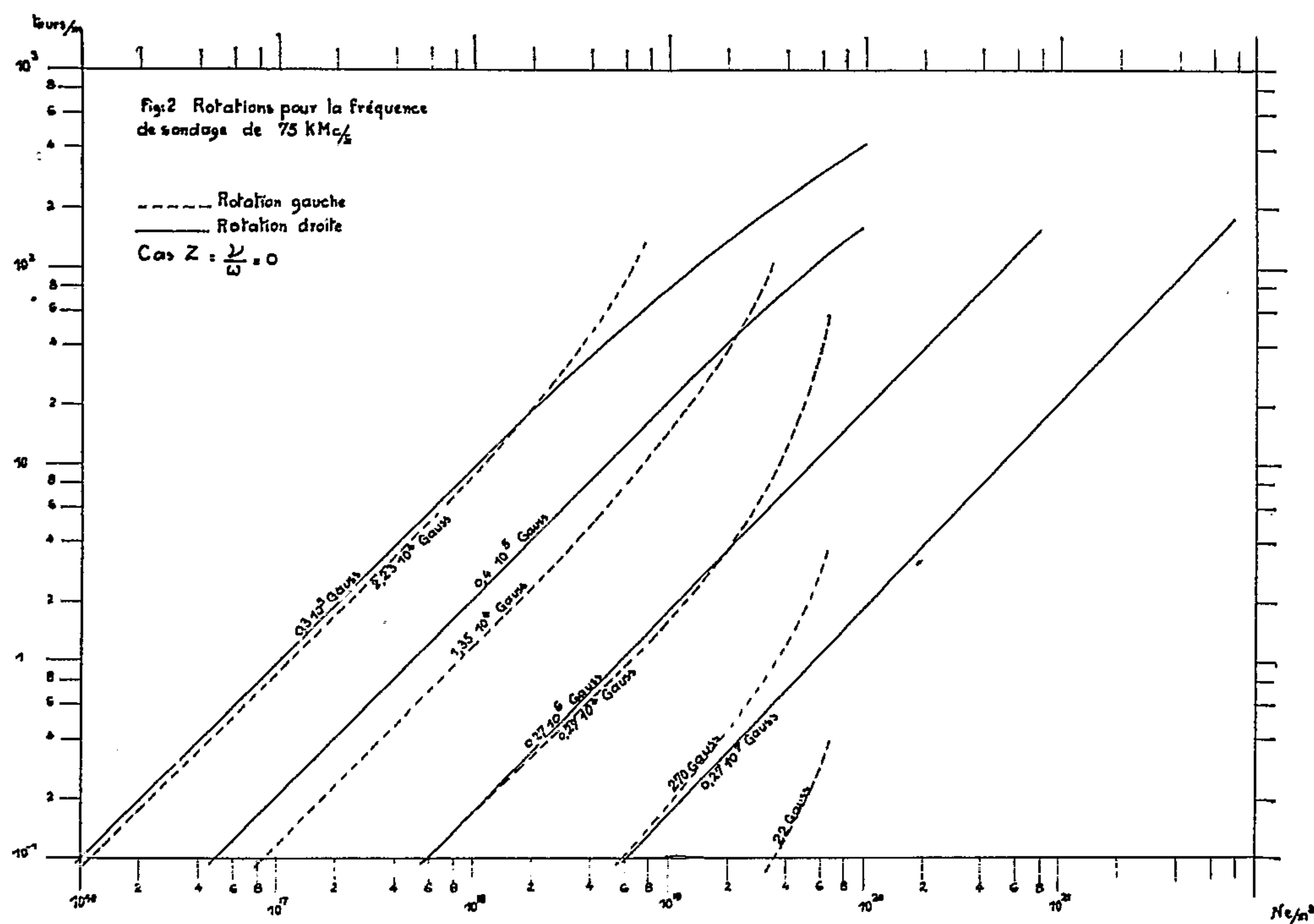



Fig. 2. Rotations pour la fréquence de sondage de 75 KMc/s

L'usage des tableaux et des courbes guide l'expérimentation.

Il permet, connaissant les limites approximatives de variation de la densité électronique d'un plasma, de choisir la fréquence optimale de travail et de prévoir la valeur de la rotation qui en résulte.

La précision est d'autant meilleure, qu'on se rapproche des hypothèses sous lesquelles ces tables ont été établies.

L'examen des courbes nous montre enfin que les rotations en tours par mètre sont très faibles pour les plasmas peu denses pour des fréquences de sondage de quelques mégacycles par seconde; elles interviennent quand même en ionosphère à cause des grandes longueurs de parcours.

Pour les plasmas de laboratoire, les fréquences supérieures à 1 kMc/s semblent les plus intéressantes, car elles peuvent être utilisées dans un large intervalle de densité.

OPTIQUE INSTRUMENTALE. — *Nouvelle méthode de pointés longitudinaux de grande précision.* Note (*) de M<sup>lle</sup> **Odette Dupuy**, transmise par M. Armand de Gramont.

Par un dispositif de Foucault on transforme le pointé d'une surface en une égalisation photométrique. On obtient ainsi, à ouverture égale de l'objectif de pointés, une précision 18 fois supérieure à celle obtenue par la méthode visuelle par netteté de l'image, et l'on décèle de très petits écarts de surfaces d'onde.

L'objet à pointer est une surface réfléchissante S portée par un dispositif permettant la mesure de petits déplacements longitudinaux.

L'image $F'_1$ d'une fente fine F, éclairée en lumière monochromatique cohérente, est formée sur la surface S au moyen d'un objectif $O_1$. Le faisceau de lumière réfléchi par la surface S est dévié, après une deuxième traversée de $O_1$ par une lame semi-réfléchissante. Dans le plan de l'image $F'_2$ de $F'_1$, résultant de cette nouvelle traversée de $O_1$, est placé un couteau dont le bord, parallèle aux bords de l'image $F'_2$, passe par l'axe optique du système. Un autre objectif $O_2$, placé immédiatement derrière le couteau, donne une image $O'_1$ de l'objectif $O_1$.

On a ainsi réalisé un dispositif rappelant celui de Foucault, utilisé d'habitude pour l'étude de la qualité des objectifs. Ici, nous employons la méthode de Foucault pour repérer avec grande précision la position de la surface S, appliquant ainsi à un défaut de mise au point une méthode générale d'étude des aberrations.

Nous supposons l'objectif $O_1$ parfait, c'est-à-dire que chaque point de la fente $F'_1$ donne naissance à une onde qui, à sa sortie de $O_1$, est sphérique et centrée dans le plan du couteau.

Dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus la surface de l'objectif $O_1$, ou de son image $O'_1$ est éclairée de façon symétrique par rapport à son diamètre parallèle à la direction du couteau, d'après les résultats de Linfoot ([1]). Deux petites plages, situées sur un diamètre de $O'_1$, à égale distance de l'axe de symétrie sont de luminances égales. Cette égalité de luminance correspond à une position bien déterminée de la surface S. Si nous déplaçons celle-ci d'une petite quantité $\varepsilon$, l'image $F'_1$ se déplace de $dx = 2\varepsilon$ et $F'_2$ de $dx'$, fonction de $dx$ et de la puissance de $O_1$.

A ce moment, la courbe de distribution des intensités dans l'image $O'_1$ (suivant un diamètre perpendiculaire à la direction du couteau) n'est plus symétrique comme dans le cas précédent : une des petites plages s'éclaire et l'autre s'assombrit.

La surface d'onde sphérique centrée sur la nouvelle image $F'_2$ présente par rapport à la sphère centrée sur le couteau des écarts $\Delta$ tels que

$$\Delta = \frac{\alpha'^2}{2} dx',$$

$\alpha'$ caractérisant la distance angulaire à l'axe optique du point de la surface $O_1$ auquel se rapporte $\Delta$.

On a donc le moyen, par égalisation de la luminance des deux plages, de repérer la position de la surface S. Ces deux plages sont réalisées par deux fenêtres découpées dans un écran placé dans le plan de l'image $O'_1$, et nous formons leur image dans le plan focal d'un viseur. Nous rapprochons ces deux images en utilisant un prisme biréfringent, afin de pouvoir faire l'égalisation des luminances. Le grossissement du viseur est tel que la pupille de sortie, formée de l'image dédoublée de la fente-source F, soit inférieure au diamètre pupillaire de l'observateur.

*Précision des pointés.* — Nous avons obtenu une précision de pointés $\varepsilon$ de la surface S, que nous pouvons comparer à celle obtenue par la méthode visuelle de pointés par netteté de l'image (2).

La comparaison est faite pour des mesures effectuées avec le même objectif $O_1$, à égalité d'ouverture utilisée, et dans les meilleures conditions de diamètre pupillaire, c'est-à-dire en utilisant la formule

$$dx = \frac{\lambda}{m}\,\frac{1}{2n\sin^2\dfrac{\alpha}{2}},$$

$\alpha$ étant l'ouverture objet correspondant à l'ouverture image $\alpha'$ définie précédemment, $m$ étant égal à 16.

Pour cinq séries de dix mesures nous obtenons un gain de précision de 18. La précision moyenne obtenue correspond à des écarts $\Delta$ de $\lambda/134$. Ainsi, par exemple, avec un objectif de microscope d'ouverture numérique 0,85 on obtiendrait une précision de pointés de 0,004 $\mu$.

*Mesure du contraste des plages.* — La précision des pointés par cette méthode photométrique est limitée par le seuil de contraste perceptible par la rétine. Nous ne connaissons pas ce seuil dans les conditions particulières de nos mesures, c'est-à-dire : plages de diamètre apparent 3°5, de luminance moyenne $10^{-5}$ stilbs environ.

Nous avons donc déterminé le contraste des plages pour un déplacement de S correspondant à la précision $\varepsilon$, en les photographiant. Le dépouillement des photographies au microphotomètre, ainsi que la mesure visuelle des densités des plages photographiées au microscope muni d'un oculaire photométrique, donne une valeur du contraste de 0,15 (le contraste étant défini comme le rapport de la différence des luminances des deux plages à la luminance de la plage la plus éclairée).

*Calcul du contraste des plages.* — Nous avons appliqué les résultats du calcul de Linfoot à notre cas particulier, caractérisé par la connaissance de $\Delta$ pour un point donné de l'objectif $O_1$, d'ouverture image $\alpha'$ inférieure à l'ouverture image totale $\alpha'_0$.

On a

$$\Delta = \frac{\lambda}{m} = \frac{\alpha'^2}{2}\,dx'.$$

En posant

$$p = \frac{\alpha'_0}{\alpha'}, \qquad p > 1,$$

on obtient la valeur suivante du contraste :

$$C = \frac{\dfrac{16\pi^2 p}{m}}{\pi^2 + \log^2\left|\dfrac{p+1}{p-1}\right| + \dfrac{8\pi^2 p}{m}}.$$

Pour les valeurs expérimentales $m = 134$, $p = 1,5$ nous trouvons $C = 0,158$, valeur en accord avec le contraste mesuré par photographie des plages.

Comme nous sommes limités ici par le seuil de contraste perceptible de la rétine, nous pouvons espérer améliorer la précision des pointés en utilisant un récepteur plus sensible que l'œil aux différences de flux lumineux.

Cette méthode serait susceptible d'une application intéressante à l'étude des états de surface, en remplaçant la fente-source par un point lumineux aussi petit que possible.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) LINFOOT, *Recent Advances in Optics*, The Foucault test, p. 148.

(2) O. DUPUY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 97.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Quelques résultats sur l'influence des forces de dispersion sur le déplacement de la fréquence de vibration des gaz chlorhydrique et fluorhydrique, perturbés par des gaz rares sous pression.* Note (*) de MM. **Boris Oksengorn**, **Frédéric Schuller** et **Boris Vodar**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les résultats expérimentaux sur le déplacement de la branche centrale induite dans les bandes d'absorption de vibration-rotation des gaz chlorhydrique et fluorhydrique, en présence de gaz rares sous pression, sont comparés aux valeurs calculées d'après une théorie qui fait intervenir les forces de dispersion. On constate un excellent accord.

L'étude expérimentale de la perturbation de la fréquence fondamentale de vibration de l'acide fluorhydrique, par des gaz étrangers sous pression [1], [2], a été reprise en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer à double faisceau modèle 21, avec prisme de fluorure de lithium, permettant l'élimination des bandes d'absorption de la vapeur d'eau et du gaz carbonique, qui étaient gênantes dans les travaux antérieurs.

L'appareillage haute pression utilisé a été décrit antérieurement [2].

La fente avait la largeur équivalente à 7 $cm^{-1}$, mais les pointés des maximums ont pu être faits avec une précision de l'ordre de 1 $cm^{-1}$.

Les expériences ont porté sur les effets des gaz rares : argon, krypton et xénon, à la température ambiante.

On avait observé, sous l'influence d'un gaz étranger comprimé, dans certains cas l'apparition d'une branche centrale [3], [4], qu'on peut attribuer à l'état de vibration pure de la molécule active. Pour l'acide fluorhydrique, ce phénomène a été déjà mis en évidence avec l'azote [4] et, dans la présente étude, nous avons pu l'observer de façon très nette (*fig.* 1) pour les gaz rares, argon, krypton et xénon, à des pressions pas trop élevées et à la température ambiante.

Nous avons constaté que la fréquence de la branche centrale diminue linéairement en fonction de la densité relative du gaz étranger, comme l'indique la figure 2, et nous avons mesuré la pente de cette droite. Les résultats sont contenus dans le tableau I, dans lequel on a ajouté la valeur observée récemment par Vu Haï pour le gaz chlorhydrique et l'argon [5].

TABLEAU I.

$$\frac{1}{\nu}\frac{\Delta\nu}{\Delta d_A} \times 10^6 \text{ en Am}^{-1}.$$

| | Valeurs calculées d'après [6] et [7]. | | | Valeurs expérimentales. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Soluté. Gaz perturbateur.... | A. | Kr. | Xe. | A. | Kr. | Xe. |
| FH.................. | 4,4 | 6,1 | 8,1 | 4,5(*) | 6,7(*) | 8,4(*) |
| ClH.................. | 6,8 | 9,9 | 13,7 | 6,6(**) | - | - |

(*) $t = 20°C$; (**) $t = -80°C$.

Les valeurs expérimentales extrapolées à la densité zéro conduisent à une fréquence plus faible que la fréquence de vibration $\nu_0$ de la molécule isolée, la différence étant de 9 $cm^{-1}$ pour l'argon et d'une douzaine de $cm^{-1}$ pour les autres gaz rares. Une divergence analogue, quoique moins marquée, avait été observée par Vu Haï sur le gaz chlorhydrique [*voir* ([5])].

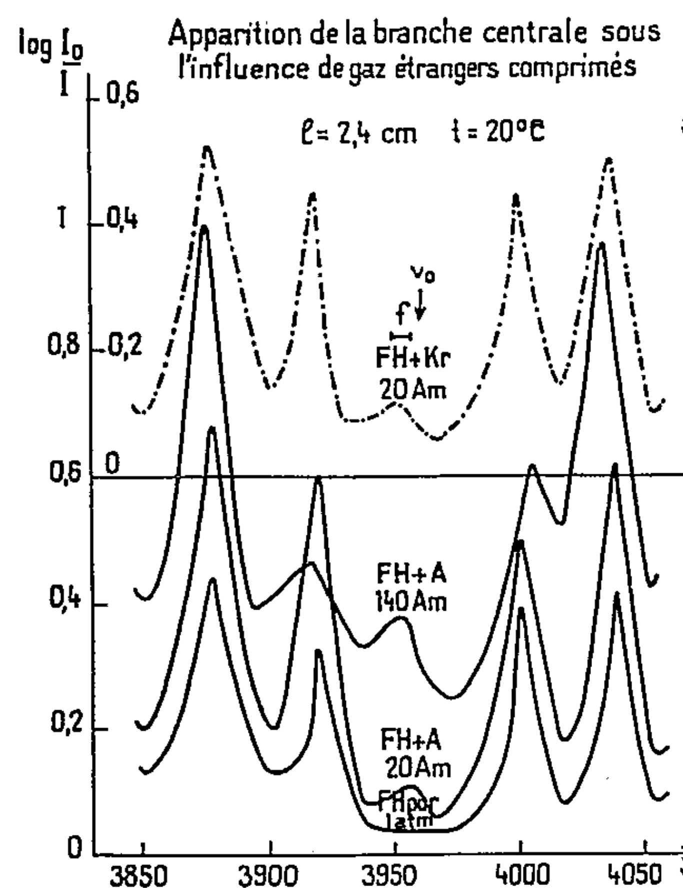



Fig. 1.

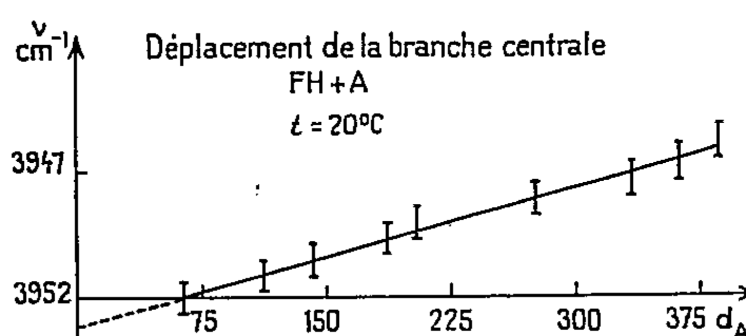



Fig. 2.

Nous avons comparé les déplacements observés aux valeurs calculées d'après une méthode qui fait intervenir les forces de dispersion ([6]), ([7]). Le déplacement relatif est alors donné par la formule

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{e^2}{2\pi\nu^2 m}\,\frac{n\alpha}{R_0^3}(4g+\gamma f),$$

$m$, masse réduite; $\gamma$, constante d'anharmonicité de l'oscillateur; $n$, densité numérique du gaz perturbateur; $\alpha$, polarisabilité de la molécule perturbatrice; $R_0$, somme des rayons de Lennard-Jones des deux molécules; $e$ et $\nu$, constantes habituelles. Les grandeurs $g$ et $f$ dépendent de certaines constantes $\alpha'$, $\alpha''$, ... [*voir* ([6])] qui caractérisent la molécule active et qui, pour l'acide fluorhydrique, prennent les valeurs suivantes :

$$\alpha' = 0{,}8999,\quad \beta' = 0{,}02662,\quad \gamma' = -0{,}0199.$$
$$\alpha'' = 1{,}6825,\quad \beta'' = 0{,}4354,\quad \gamma'' = 0{,}04342$$

Les déplacements relatifs, calculés par unité de densité, sont également portés dans le tableau I. On constate un bon accord entre les valeurs observées et les valeurs calculées.

Bien que les mesures devraient être répétées avec une dispersion plus

élevée, il semble que, de l'ensemble de ces résultats, on peut dès maintenant tirer les conclusions suivantes :

— la théorie basée sur le calcul direct des forces de dispersion rend bien compte du déplacement, en fonction de la densité du gaz étranger, parce que cette théorie est plus générale que les théories électrostatiques classiques. Rappelons d'ailleurs que cette théorie n'apparaît pas en contradiction avec le résultat bien connu, que le déplacement est généralement très faible pour les oscillateurs non polaires; en effet, les grandeurs $g$ et $f$ s'annulent pour des particules isotropes (6);

— le fait que la fréquence extrapolée à la densité zéro ne coïncide pas avec la fréquence de la molécule isolée indique que l' « induction » d'une branche Q est un phénomène pratiquement discontinu, nécessitant une énergie d'interaction supérieure à une certaine valeur, dans un couple hydracide + gaz rare [*voir* aussi (8) et (9)]. Le déplacement, observé aux plus fortes densités de gaz rares, correspondrait à l'action des autres molécules perturbatrices sur le « complexe de choc » formé par une paire en interaction suffisamment forte.

(*) Séance du 1er février 1960.

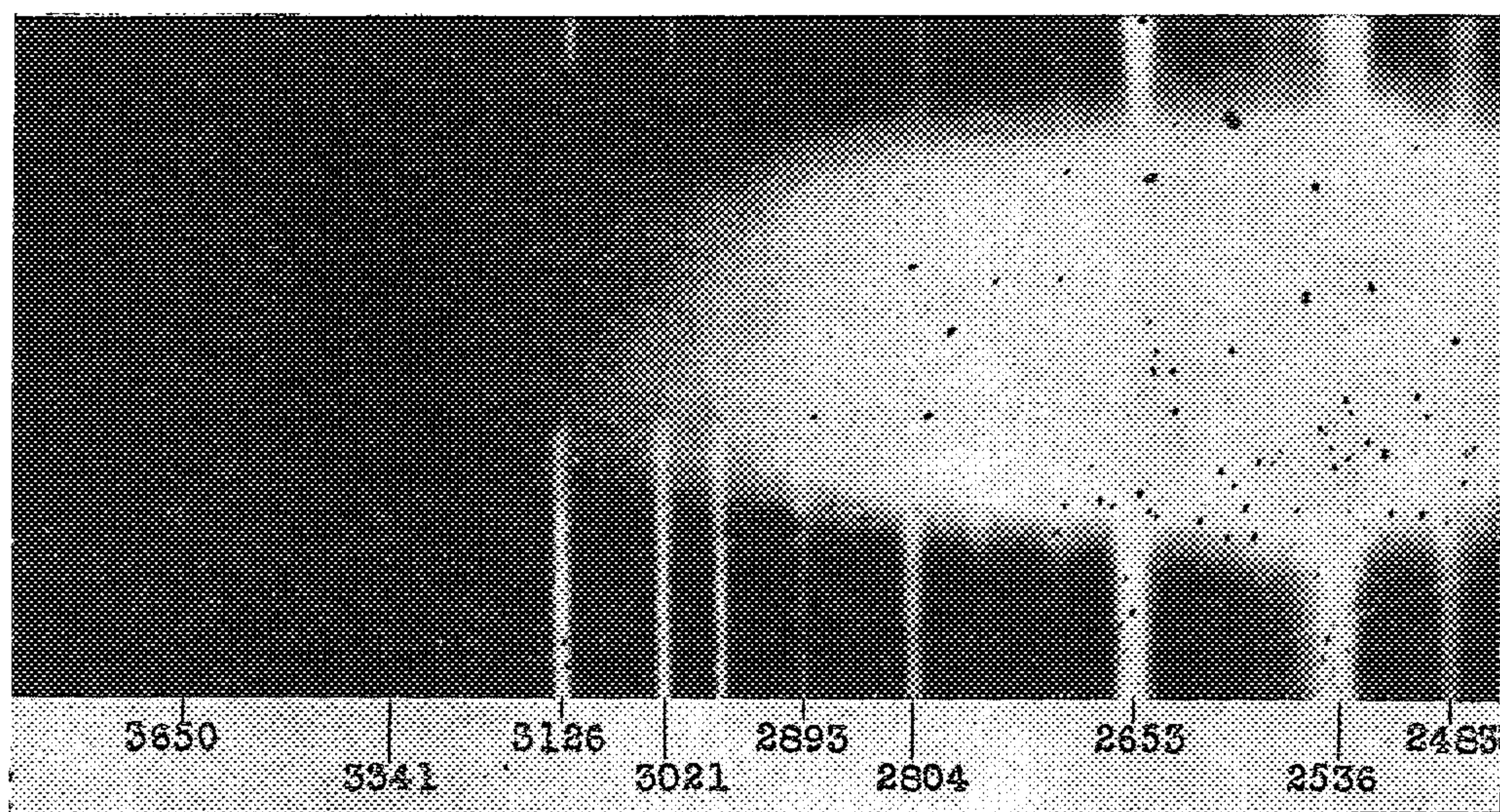
(1) R. COULON, B. OKSENGORN et B. VODAR, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 964.
(2) R. COULON, *Thèse, J. Rech. C. N. R. S.*, 45, 1958, p. 305.
(3) R. COULON, B. OKSENGORN, ST. ROBIN et B. VODAR, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1481.
(4) R. COULON et VU HAÏ, *Colloque n° 77*, Bellevue, 1957, C. N. R. S., Paris, 1959.
(5) VU HAÏ, *Thèse, J. Rech. C. N. R. S.* (sous presse).
(6) F. SCHULLER et L. GALATRY, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1974.
(7) F. SCHULLER, L. GALATRY et B. VODAR, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2194.
(8) L. GALATRY, *Thèse, J. Rech. C. N. R. S.*, 46, 1959, p. 43.
(9) B. VODAR, *Conference on Molecular Spectroscopy*, Londres, 1958, *Proc. Roy. Soc.* (sous presse).

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Une nouvelle méthode pour l'étude de la répartition spectrale de l'émission photoélectrique.* Note de MM. **Pierre Vernier** et **Pierre Hartmann**, présentée par M. André Danjon.

Une caméra électronique Lallemand a été utilisée. Elle constitue l'appareil le plus sensible qu'on puisse concevoir, pour une telle étude.

De nombreux auteurs ont étudié l'émission photoélectrique des métaux et des semi-conducteurs, soit en vue de la réalisation pratique de détecteurs de lumière, soit plus souvent en vue d'une détermination des structures électroniques ([1]).




Dans tous ces travaux on mesure successivement pour diverses longueurs d'ondes, le rendement photoélectrique. Si celui-ci est faible, une mesure de sa répartition spectrale avec un bon pouvoir de résolution est longue et délicate à cause des « bruits » divers qui se superposent au signal photoélectrique à mesurer (bruit du récepteur, émission photoélectrique due à des lumières parasites).

De plus une évolution rapide de l'effet photoélectrique est impossible à étudier par ces procédés.

La méthode que nous avons mise en œuvre utilise une caméra électronique Lallemand.

Dans l'utilisation habituelle de cette caméra, on forme l'image d'un objet à photographier sur une photocathode de césium-antimoine. Une optique électronique accélère et focalise les électrons émis par la cathode sur une plaque photographique [2].

Nous avons substitué à la photocathode habituelle une lame du corps à étudier et nous avons formé sur cette lame le spectre d'une lampe ultraviolette. Une petite surface de photocathode émet un nombre d'électrons dont l'espérance mathématique est le produit du nombre de photons reçus par le rendement quantique de la photocathode pour la longueur d'onde de ces photons. La densité de la plaque photographique dans l'aire correspondante est proportionnelle au nombre d'électrons émis [3]. On peut donc déduire de l'observation de la plaque le spectre d'émission de la photocathode si l'on connaît la répartition spectrale de la lampe.

Nous présentons un cliché obtenu avec une photocathode de silice fondue. Le spectre continu projeté au centre de la lame de silice fondue est celui d'une lampe à hydrogène. Il indique une décroissance rapide du rendement photoélectrique entre 2 800 et 3 000 Å. Le spectre de raies projeté sur les côtés de la lame est celui d'une lampe à vapeur de mercure. Il sert de spectre de référence mais, en outre, grâce à la concentration de la lumière dans les raies, il permet de détecter une émission très faible, jusqu'à la limite du visible. La raie 3 650 Å est tout juste détectable sur le cliché original.

Notre méthode équivaut à mesurer simultanément les émissions photoélectriques pour un continuum ou une suite de longueurs d'ondes. Il en résulte un gain de temps considérable et nous pouvons ainsi éliminer les erreurs dues à l'évolution de la source de lumière ou du corps dont nous étudions la photoélectricité.

Mais un des avantages majeurs de notre méthode est la sensibilité de la plaque photographique nucléaire comme détecteur de courant.

Nous avons fait fonctionner la caméra sous une tension totale de 30 kV. Un électron de cette énergie produit dans une plaque photographique Ilford $G_5$ une trace qui couvre quelques microns carrés. La précision avec laquelle nous mesurons l'espérance mathématique d'un faible courant photoélectrique est limitée essentiellement par le nombre fini d'électrons émis pendant l'expérience et les fluctuations statistiques de la densité qui en résultent [3]. Si les densités sont trop faibles pour être mesurées commodément, on peut compter les traces produites dans une petite surface de plaque et obtenir ainsi directement le nombre d'électrons émis par la surface de cathode correspondante [4].

Enfin la plaque photographique réalise très simplement l'intégration, indispensable pour toute expérience de photoélectricité, du courant sur la durée de l'expérience.

Grâce à l'extrême sensibilité du récepteur nous pouvons réduire la durée de l'expérience au minimum, mais si le rendement photoélectrique est très faible on peut la prolonger presque indéfiniment.

(1) G. L. WEISSLER, *Handbuch der Physik*, 21, 1956, p. 342-382.
(2) LALLEMAND et DUCHESNE, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 305.
(3) P. VERNIER, *Bull. Astr.*, 22, 1959, p. 83.
(4) LALLEMAND, DUCHESNE, GOLDZAHL, DUFLO et DANAIGS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2191.

(*Faculté des Sciences de Dijon.*)

RAYONS X. — *Nouvelle méthode pour mesurer avec précision la largeur des raies obtenues lors de la diffraction des rayons X par les cristallites.* Note (*) de MM. **Jean Trompette, Henri-Jean Latière** et M^lle **Odile Balique**, présentée par M. Albert Pérard.

On établit la relation entre les dimensions des cristallites et la largeur des raies de diffraction, mesurée par la distance angulaire qui sépare les deux points d'inflexion de la courbe de répartition de l'intensité en fonction de l'angle de diffraction. On envisage trois possibilités suivant qu'on opère directement sur le faisceau de rayons X diffractés, ou qu'on passe par l'intermédiaire d'un film.

On sait que l'intensité des rayons X diffractés par des cristallites, peut se représenter par l'équation ([1])

$$I = a^2 \left| \frac{1 - e^{iN\varphi}}{1 - e^{i\varphi}} \right|^2 \simeq a^2 \left| \frac{1 - e^{iN\varphi}}{-i\varphi} \right|^2,$$

où $a$ est l'amplitude du rayon diffracté suivant l'angle $\theta_0$, $d$ la distance réticulaire, $\theta_0$ l'angle de Bragg, N le nombre de plans réticulaires du cristallite, $\lambda$ la longueur d'onde des rayons X incidents et où $\varphi$ est égal à $(d/\lambda)\, 2\pi \cos\theta_0\, d\theta$.

La largeur angulaire de la raie de diffraction est définie actuellement, soit comme la distance angulaire entre deux rayons dont l'intensité est égale à la moitié de l'intensité maximale ([2]), soit le quotient de l'aire limitée par la courbe de répartition de l'intensité en fonction de l'angle de diffraction par l'intensité maximale.

Pour augmenter la précision et la facilité des mesures des largeurs de raies, nous avons adopté la définition suivante ([3]) : la largeur angulaire de la raie est la distance angulaire qui sépare les deux points d'inflexion de la courbe de répartition des intensités. En effet, le repérage de la position des points d'inflexion et des maximums de la répartition des intensités peut se faire d'une façon très précise par un montage déjà utilisé par l'un d'entre nous ([4]), ([5]).

Notre nouvelle définition nous permet de relier la largeur de la raie à la dimension moyenne des microcristallites en posant

$$\frac{\varphi}{d\theta} = \frac{2\pi}{\lambda} d \cos\theta_0 = \text{Cte} \qquad \text{et} \qquad \frac{d\varphi}{d(d\theta)} = 0.$$

Dans le procédé de mesure utilisé, une cellule photoélectrique à multiplicateurs d'électrons reçoit le flux lumineux transmis par la photographie des anneaux de diffraction. Comme on peut envisager aussi que la cellule reçoive directement le flux des rayons diffractés, on a été conduit à considérer trois possibilités, pour relier la largeur des raies mesurées à la dimension des cristallites.

1° La cellule reçoit directement le flux diffracté, la demi-largeur angulaire est alors donnée par

$$\frac{d^2 I}{d(d\theta)^2} = 0,$$

ce qui conduit à résoudre l'équation

$$X^2 \cos X - 4 X \sin X - 6 \cos X + 6 = 0 \qquad \text{où} \qquad X = N\varphi.$$

La solution est $X = 2{,}606$ rad, ce qui donne pour la demi-largeur angulaire : $d\theta = 0{,}40\ [\lambda/(t \cos\theta_0)]$ où $t$ est la dimension moyenne des cristallites ($t = N d$).

2° La cellule reçoit le flux lumineux transmis par le film. Il faut alors tenir compte de la loi reliant la densité du film à l'intensité des rayons X diffractés et l'on est conduit à examiner deux cas :

*a.* La densité du film est proportionnelle au logarithme de l'éclairement : $D = C + \gamma \log E$.

L'équation qui permet de déterminer la dimension moyenne des cristallites en fonction de la largeur mesurée est

$$(\gamma + 1)(X \sin X - 2 + 2 \cos X)^2 - (1 - \cos X)(X^2 \cos X - 4 X \sin X - 6 \cos X + 6) = 0.$$

*b.* La densité du film est proportionnelle à l'éclairement

$$D = A + BE.$$

L'équation à résoudre est la suivante :

$$X^2 (X^2 \cos X - 4 X \sin X - 6 \cos X + 6) - 4{,}6\, D_m \\ \times (X^2 \sin^2 X + 4 + 4 \cos^2 X - 4 X \sin X - 8 \cos X + 4 X \sin X \cos X) = 0,$$

où $D_m$ est la densité du film au maximum d'éclairement.

Pratiquement les films sont toujours utilisés dans la partie où la densité est proportionnelle à l'éclairement. Dans nos différents essais, le facteur $4{,}6\, D_m$ variait de 0,399 à 0,643. Nous avons donc résolu l'équation précédente pour des valeurs de $D_m$ comprises entre 0,087 et 0,140. Les valeurs correspondantes de $X/2\pi$ varient linéairement entre 0,882 et 0,915. La largeur angulaire de la raie se détermine donc très facilement au moyen d'une simple interpolation si l'on connaît $D_m$. On a

$$l = \frac{X}{2\pi} \frac{\lambda}{t \cos\theta_0}.$$

Les avantages de cette définition sont les suivants :

1° Détermination rapide et précise de la position des points d'inflexion à 2 ou 3 $\mu$ près.

2° Il suffit de mesurer la densité au maximum de la courbe d'éclairement.

3° Le lissage des courbes, travail délicat, se fait automatiquement avec le dispositif expérimental utilisé.

La précision à attendre de ce procédé reste cependant limitée par d'autres causes; c'est ainsi que la largeur de raie mesurée doit être corrigée. On a posé $l = B - b$, où B est la largeur mesurée et $b$ la correction habituelle.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) H. Brasseur, *Les rayons X et leurs applications*, Desœr, Liège, 1945, p. 240.

(2) P. Scherrer, *Gott. Nachr.*, 1918, p. 98.

(3) Définition déjà proposée par P. Giacomo et P. Jacquinot pour la largeur $d\lambda$ des raies spectrales (6).

(4) J. Trompette, *Thèse de Doctorat*, Faculté des Sciences, Marseille, 1959 (en cours de publication aux *Annales de Physique*).

(5) D. Male et J. Trompette, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 305.

(6) P. Giacomo et P. Jacquinot, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 59 A.

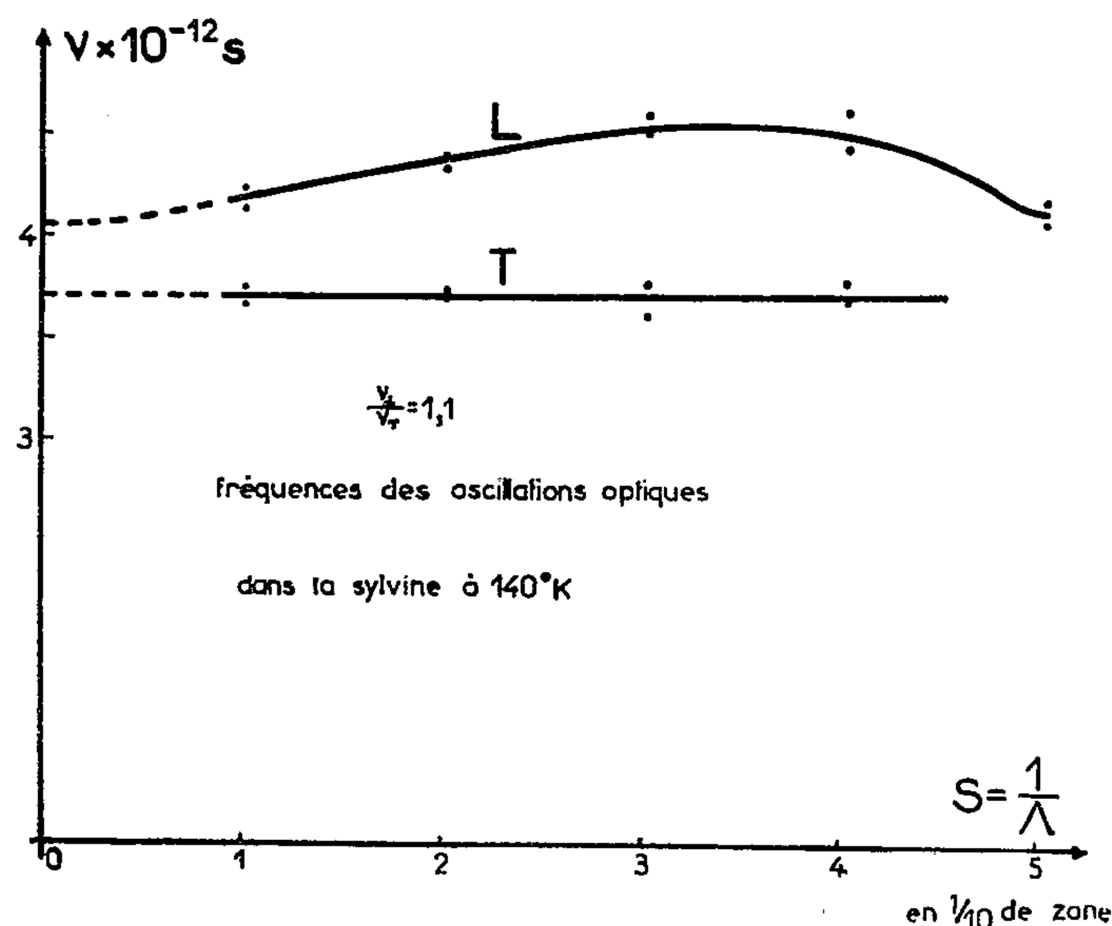
PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Fréquences des oscillations optiques longitudinales et transversales dans la sylvine à* 140° K. Note de M. **Nino Boccara**, présentée par M. Jean Wyart.

Par la photométrie des rayons X diffusés on a déterminé les fréquences des oscillations thermiques de la branche optique (oscillations rapides) dans la sylvine à la température de 140° K. Les fréquences des oscillations longitudinales et transversales qui se propagent suivant un axe ternaire sont différentes.

Selon la méthode de Laval (1), (2), j'ai déduit de l'intensité des rayons X diffusés les fréquences des oscillations rapides qui se propagent dans le cristal.

La contribution des oscillations rapides au pouvoir diffusant ne prend une grandeur mesurable que si l'extrémité du vecteur de diffusion $\vec{X}$ tombe dans les zones de Brillouin de coordonnées impaires (111, 333, ...). Lorsque ces conditions sont remplies, la contribution des oscillations acoustiques est relativement faible, ce qui permet d'obtenir les fréquences des oscillations rapides avec une bonne précision.

J'ai mesuré le pouvoir diffusant des oscillations élastiques pilotées par des vecteurs d'onde $\vec{S}$ dirigés suivant un axe de symétrie ternaire, l'extrémité de ce vecteur se déplaçant dans les zones de Brillouin de coordonnées impaires (111, 333, ...).




Les oscillations se propageant suivant un axe ternaire sont exactement longitudinales et transversales et les deux oscillations transversales sont dégénérées (de même fréquence).

Le pouvoir diffusant mesuré P est la somme de plusieurs termes :

1° Les pouvoirs diffusants $P_1$, $P_2$, ..., d'ordre 1, 2, ..., dus à l'agitation thermique (1), (2); celui du premier ordre, $P_1$, étant de beaucoup le plus grand;

2° Le pouvoir diffusant $P_c$ dû à l'effet Compton.

A la température de 140° K, les pouvoirs diffusants d'origine thermique d'ordre supérieur à 2 sont négligeables.

Les fréquences des oscillations rapides ne peuvent être déterminées qu'à partir du pouvoir diffusant $P_1$. J'ai calculé le pouvoir diffusant $P_2$ à la précision d'environ 10 % et j'ai pris en compte le pouvoir diffusant $P_c$ évalué en 1942 par Laval d'après l'intensité des rayons X diffusés par la sylvine à la température ordinaire (3).

Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux suivants :

*Fréquences des ondes longitudinales.* — Le vecteur de diffusion $\vec{X}$ mené à partir de l'origine du réseau polaire est dirigé suivant un axe de symétrie ternaire; $(k, k, k)$ sont les coordonnées numériques de son extrémité.

| $k$. | P. | $P_2$. | Pc. | $P_1$. | $\nu.10^{-12}$. |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,5 ......... | 0,99 | 0,06 | 0,50 | 0,43 | 4,21 |
| 2,6 ......... | 0,97 | 0,06 | 0,51 | 0,40 | 4,65 |
| 2,7 ......... | 0,96 | 0,06 | 0,52 | 0,38 | 4,62 |
| 2,8 ......... | 1,00 | 0,06 | 0,54 | 0,40 | 4,35 |
| 2,9 ......... | 1,06 | 0,07 | 0,55 | 0,44 | 4,14 |
| 3,1 ......... | 1,07 | 0,08 | 0,57 | 0,42 | 4,23 |
| 3,2 ......... | 1,08 | 0,09 | 0,58 | 0,41 | 4,40 |
| 3,3 ......... | 1,11 | 0,10 | 0,59 | 0,42 | 4,53 |
| 3,4 ......... | 1,19 | 0,11 | 0,60 | 0,48 | 4,46 |
| 3,5 ......... | 1,24 | 0,14 | 0,60 | 0,50 | 4,10 |

*Fréquences des ondes transversales.* — Les coordonnées numériques du vecteur de diffusion $\vec{X}$ mené à partir de l'origine du réseau polaire sont $(3-k, 3-k, 3+k)$.

| $k$. | P. | $P_2$. | Pc. | $P_1$. | $\nu.10^{-12}$. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,4 ......... | 1,37 | 0,08 | 0,55 | 0,74 | 3,81 |
| 0,3 ......... | $1,20_5$ | 0,07 | 0,55 | $0,58_5$ | $3,78_5$ |
| 0,2 ......... | 1,16 | 0,07 | 0,56 | 0,53 | 3,73 |
| 0,1 ......... | 1,17 | 0,07 | 0,56 | 0,54 | 3,68 |
| — 0,1 ......... | 1,16 | 0,08 | 0,57 | 0,52 | 3,76 |
| — 0,2 ......... | 1,16 | 0,08 | 0,57 | 0,52 | $3,74_5$ |
| — 0,3 ......... | $1,26_5$ | 0,08 | 0,57 | $0,61_5$ | 3,63 |
| — 0,4 ......... | 1,41 | 0,09 | 0,58 | 0,74 | 3,72 |

Ces résultats appellent deux remarques :

1° Les fréquences des oscillations longitudinales restent plus élevées que les fréquences des oscillations transversales même lorsque le vecteur d'onde $\vec{S}$ est petit par rapport au rayon de la zone.

En extrapolant les courbes jusqu'à $|\vec{S}| = 0$, on trouve

$$\nu_{0L} = 4,05 . 10^{12} \, s^{-1},$$
$$\nu_{0T} = 3,70 . 10^{12} \, s^{-1},$$

soit un rapport $\nu_{0L}/\nu_{0T} = 1,1$. Ce résultat ne confirme pas les théories de Lyddane, Sachs et Teller (4) qui donnent

$$\frac{\nu_{0L}}{\nu_{0T}} = \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}\right)^{\frac{1}{2}}$$

soit un rapport égal à 1,48 pour la sylvine ($\varepsilon_0$ étant la constante diélectrique statique de $\varepsilon_\infty$ la constante diélectrique pour un champ de haute fréquence).

2° La fréquence de l'oscillation principale transversale

$$\nu_{0T} = 3,70 . 10^{12} \, s^{-1},$$

déterminée par la photométrie des rayons X diffusés, n'est pas égale à la fréquence déterminée par l'absorption des radiations infrarouges, laquelle est égale à $4,24 . 10^{12} \, s^{-1}$ à la température ordinaire. Ce désaccord est probablement imputable à une estimation par défaut du pouvoir diffusant dû à l'effet Compton $P_c$, ce qui entraîne une surestimation du pouvoir diffusant du premier ordre $P_1$ et conduit à une valeur trop faible de la fréquence. Le pouvoir diffusant du premier ordre est, en effet, une fonction décroissante de la fréquence.

Le pouvoir diffusant dû à l'effet Compton étant du même ordre de grandeur que le pouvoir diffusant du premier ordre, il serait nécessaire de le connaître avec précision en le mesurant directement. Il faudrait opérer, par exemple, à très basse température afin de réduire le plus possible l'agitation thermique.

De toutes façons une erreur sur la valeur du pouvoir diffusant dû à l'effet Compton déplacerait presque en bloc l'ensemble des courbes et n'altérerait que très peu la valeur du rapport des fréquences.

(1) J. Laval, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 64, 1941, p. 1.
(2) J. Laval, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 545 et 657.
(3) J. Laval, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 278.
(4) R. H. Lyddane, R. G. Sachs et E. Teller, *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 673.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur les courbes d'excitation des réactions* $^{19}F(p, \alpha)^{16}O$ *et* $^{40}Ca(p, p')^{40}Ca$ *en rayonnements* $\gamma$ *et en paires de conversion interne.* Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky, Gilbert Sutter, Pierre Chevallier, Fernand Scheibling** et **Raymond Armbruster**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait que la courbe de corrélation angulaire des paires monopolaires est une droite de la forme $y = 1 + a \cos \theta$, où $\theta$ est l'angle entre les moments de l'électron et du positron. La corrélation est très simple du fait que les paires sont créées à l'intérieur du noyau, seul endroit où existe un champ électromagnétique variable avec le temps. C'est ainsi que les

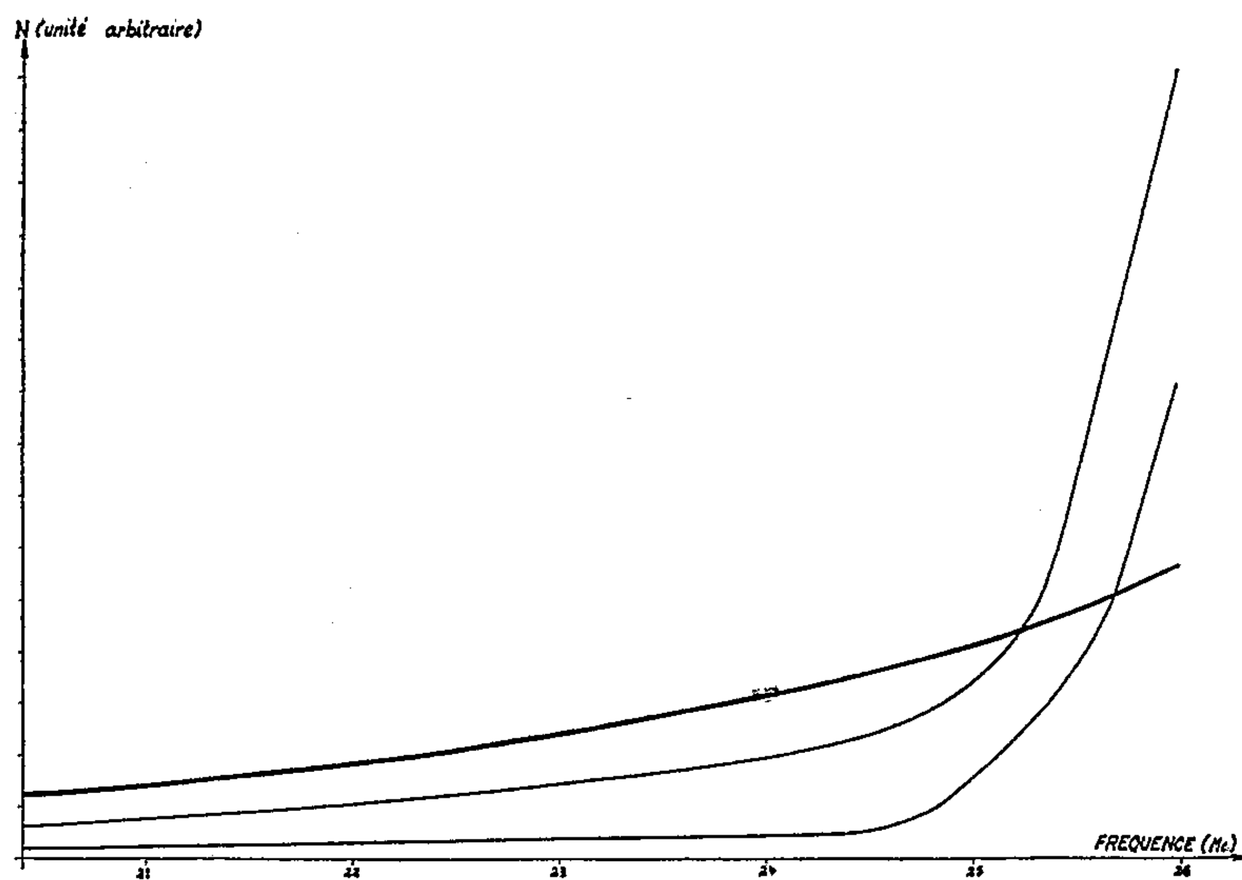



Fig. 1. — Courbe d'excitation entre 3 et 4,8 MeV de la réaction $^{40}Ca(p, p')^{40}Ca$ en rayonnement $\gamma$ (trait épais), et en paires d'électrons à 25° (trait fin supérieur) et à 65° (trait fin inférieur, échelle double par rapport à la courbe relative à 25°).

paires sont créées avec de faibles moments angulaires. L'effet des corrections radiatives et de la polarisation du vide est d'étendre hors du noyau le domaine de création des paires et, par suite, de compliquer la corrélation de ces paires, de plus grands moments angulaires intervenant. La conséquence expérimentale de ces corrections, au premier ordre, est de diminuer le nombre total des paires émises de 0,7 %, diminution faible, inaccessible dans la précision actuelle des mesures. Cependant, le nombre des paires d'angle $\theta < 10°$ est augmenté de quelques centièmes, l'augmentation étant d'autant plus grande que l'angle $\theta$ est plus petit ([1]). Cet effet peut être mis en évidence par une mesure de la corrélation angulaire. Une telle mesure est très délicate, d'autant plus que les paires d'ordre de multi-

polarité différent et d'énergie voisine sont présentes. En effet, la courbe de corrélation angulaire de ces paires (paires non monopolaires) présente un pic très prononcé pour $\theta = 0^o$ et la résolution du spectromètre $\beta$ à scintillation qui pourrait être utilisé pour une telle expérience est de 12 % pour la raie monopolaire de 6,05 MeV de $^{16}O$ ([2]).

Nous avons entrepris à l'aide de Van du Graaff de 5,5 MeV du Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg, d'étudier le rendement en paires monopolaires et en paires d'ordre de multipolarité différent des réactions $^{40}Ca$ $(p, p')$ $^{40}Ca$ et $^{19}F$ $(p, \alpha)$ $^{16}O$. A cet effet, nous avons mesuré les courbes

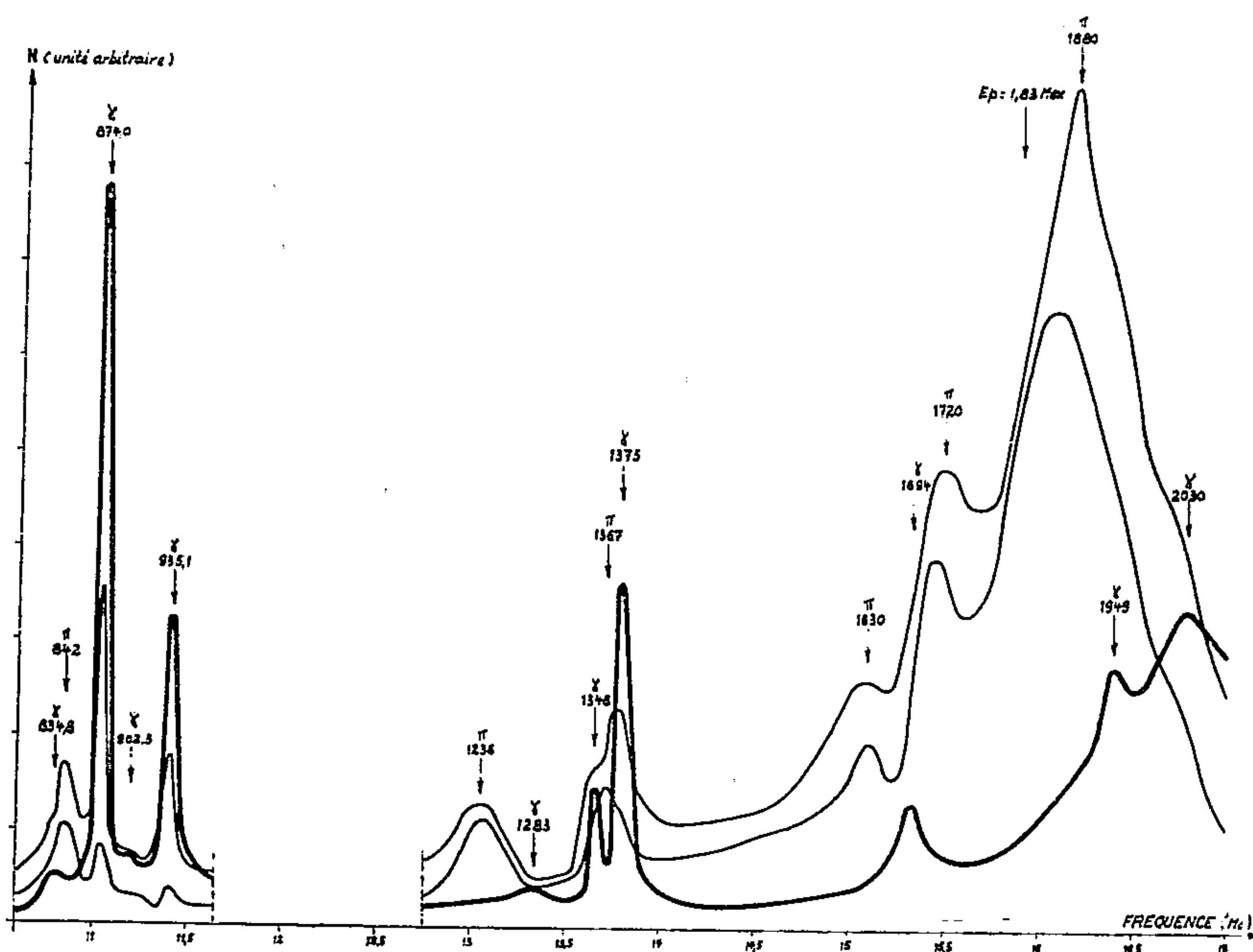



Fig. 2. — Courbe d'excitation de la réaction $^{19}F$ $(p, \alpha)$ $^{16}O$ en rayonnement $\gamma$ (trait épais) en paires d'électrons à 25° (trait fin supérieur) et à 65° (trait fin inférieur, échelle double par rapport à la courbe relative à 25°). La partie entre 11,7 et 12,75 Mc n'a pas été mesurée étant sans intérêt pour notre expérience.

d'excitation de ces deux réactions, en rayonnement $\gamma$ et en paires internes émises à $\theta = 25^o$ et $\theta = 65^o$. Le rapport des paires émises à ces deux angles dépend fortement de leur multipolarité. Nous avons ainsi deux critères pour mettre en évidence la présence de paires monopolaires : l'absence de rayonnement $\gamma$ et le rapport des paires à $\theta = 25^o$ et à $\theta = 65^o$.

La figure 1 montre les courbes obtenues pour la réaction $^{40}Ca$ $(p, p')$ $^{40}Ca$ avec une cible épaisse de calcium naturel. A l'énergie des protons $E_p = 4,8$ MeV le nombre des paires émises à 65° était de 300 pour la géométrie utilisée $(\Omega_{e-} = \Omega_{e+} = 4 \cdot 10^{-3})$ et pour 100 $\mu$Cb. Ce nombre est trop petit pour envisager de mettre en évidence les corrections radiatives, une cible mince devant être utilisée pour une telle expérience.

La figure 2 montre les courbes obtenues pour la réaction $^{19}F(p, \alpha)\,^{16}O$ avec une cible de $F_2Ca$ de 4 keV d'épaisseur pour des protons de 1 MeV. La courbe relative aux rayonnements $\gamma$ est obtenue avec une discrimination de 3,5 MeV et correspond ainsi aux rayonnements 6,13, 6,92 et 7,12 MeV. Or, seules les paires du niveau 6,13 MeV sont gênantes, celles provenant des niveaux 6,92 et 7,12 MeV pouvant être séparées par le spectromètre $\beta$ à scintillation. Nous avons donc déterminé, au moyen d'un spectromètre à paires externes à trois cristaux, les proportions relatives des rayonnements $\gamma$ émis pour les énergies de protons $E_p = 842$ keV et $E_p = 1830$ keV.

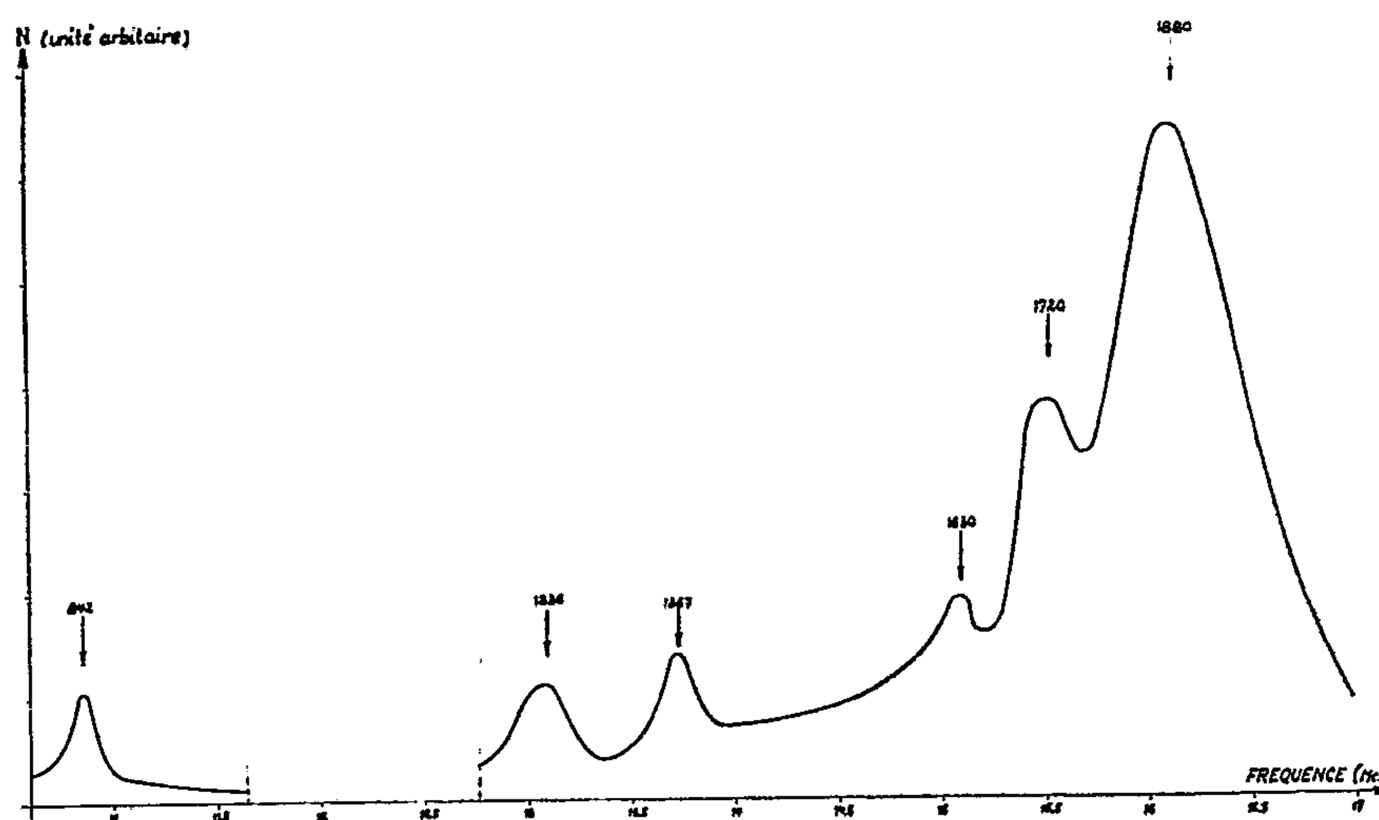



Fig. 3. — Courbe d'excitation de la réaction $^{19}F\,(p, \alpha)\,^{16}O$ en paires monopolaires déduite des courbes de la figure 2.

Le tableau ci-dessous donne les intensités relatives obtenues.

| $E_p$. | 6,13 MeV. | 6,92 MeV + 7,12 MeV. |
|---|---|---|
| 842 keV...................... | 2,5 | 1 |
| 1830 keV...................... | 1 | 2,7 |

L'énergie des protons $E_p = 1830$ keV paraît ainsi la plus favorable. A cette énergie les courbes nous ont permis d'évaluer la proportion relative des paires monopolaires à 94 % et des paires du niveau 6,13 MeV à 6 %, et ce pour un angle $\theta < 10^\circ$. Le nombre de paires à 65° est de 220 pour 100 $\mu$Cb toujours dans la même géométrie.

L'effet des corrections radiatives étant de quelques pour-cent, il suffit de mesurer durant la corrélation angulaire le nombre de paires provenant du niveau 6,13 MeV, ce qui peut être fait à mieux que 10 %. L'erreur provenant de ces paires ne sera donc pas supérieure à 0,5 %.

(*) Séance du 4 janvier 1960.

(1) R. H. Dalitz, *Proc. Roy. Soc.*, 206 A, 1950, p. 521.

(2) S. Gorodetzky, P. Chevallier, R. Armbruster, A. Gallmann et G. Sutter, *Nuclear Physics*, 7, 1958, p. 672.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Absorption résonnante du rayonnement γ de l'holmium 166 et de l'osmium 193 sans recul du noyau.* Note de

MM. **André Bussière de Nercy**, **Michel Langevin** et **Maurice Spighel**, présentée par M. Francis Perrin.

Le phénomène d'absorption et d'émission γ sans recul du noyau a été mis en évidence pour le rayonnement γ de 80 keV de $^{166}$Ho et de 73 keV de $^{193}$Os. L'ensemble des mesures effectuées sur $^{193}$Os, $^{191}$Os, $^{182}$Ta, $^{166}$Ho et $^{153}$Sm montre un désaccord avec la théorie qui semble liée à la période du niveau excité.

Les expériences de Mössbauer ([1]) ont montré que dans un milieu cristallin à basse température, l'émission γ peut s'effectuer sans recul du noyau avec une probabilité $f$ et que ce γ peut être absorbé sans recul du noyau absorbant avec une probabilité $f'$.

Les facteurs $f$ et $f'$ sont alors donnés par la relation

$$f \quad \text{ou} \quad f' = \exp\left\{ -\frac{3R}{2k\theta}\left[1 + 6,2\left(\frac{T}{\theta}\right)^2\right]\right\},$$

$R = E^2/M$ est l'énergie normale de recul du noyau de masse M après émission ou absorption d'un photon d'énergie E. $\theta$ est la température de Debye, T la température de la source ou de l'absorbant, T étant notablement inférieur à $\theta$.

Dans ces conditions, l'absorption résonnante du rayonnement γ par un écran de même nature que le noyau émetteur doit se produire pour une fraction $f$ du rayonnement émis par la source avec un coefficient $f'\sigma n/2$, $\sigma$ étant la section efficace maximale à la résonance et $n$ étant le nombre d'atomes par centimètre carré de l'isotope correspondant au noyau émetteur.

La quantité $f$ étant fonction de la température de la source, nous avons étudié la variation relative de l'absorption en fonction de cette température. L'absorbant étant constamment maintenu à la température de l'azote liquide ($T = 78°$ K) le coefficient d'absorption est mesuré avec la source à la température ambiante et avec la source à la température de l'azote liquide.

Notre dispositif expérimental utilise un faisceau canalisé de rayonnement γ d'angle solide voisin de $5.10^{-4}$. L'absorbant est placé à distance égale de la source et du détecteur constitué par un cristal de NaI-Tl de 2,5 cm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur.

En utilisant des absorbants suffisamment minces la variation relative de l'absorption est donnée par la relation suivante :

$$\frac{dX}{X} = ff'\frac{n\sigma}{2}$$

pour les valeurs de R et de $\theta$ correspondant aux cas étudiés. Les valeurs

de $dX/X$ observées pour le rayonnement $\gamma$ provenant de la désexcitation des noyaux de $^{193}Ir$, $^{191}Ir$, $^{182}W$, $^{166}Er$ et $^{153}Eu$ sont données dans le tableau ci-joint. Les valeurs de $dX/X$ obtenues sont bien dues à un phénomène d'absorption résonnante sans recul car, dans les mêmes conditions expérimentales, la variation d'absorption est nulle pour des absorbants de Z voisin ne contenant pas l'espèce nucléaire pouvant présenter le phénomène de résonance.

| Caractéristiques du $\gamma$. | Conditions et résultats de l'expérience. | $f \times f'$ expérimental. | $f \times f'$ théorique. | Température de Debye déduite. |
|---|---|---|---|---|
| $^{193}Ir$, 73 keV<br>$T\frac{1}{2} = 6.10^{-9}$ s<br>$\alpha_{L+M} = 3$ | Source : Os<br>Absorbant : 250 mg/cm² Ir<br>$\frac{dX}{X} = 8 \pm 2\%$ | $f \lesssim 10\%$ | $f > 27\%$ | – |
| $^{191}Ir$, 129 keV<br>$T\frac{1}{2} \sim 10^{-10}$ s<br>$\alpha = 2,47$ | Source : Os<br>Absorbant : 250 mg/cm² Ir<br>$\frac{dX}{X} = 1,2 \pm 0,3\%$ | $(1,4 \pm 0,3).10^{-3}$ | $\theta_{osmium} = 300°$<br>$\theta_{iridium} = 285°$<br>$(3,24).10^{-4}$ | – |
| $^{182}W$, 100 keV<br>$T\frac{1}{2} \sim 10^{-9}$ s<br>$\alpha = 4,4$ | Source : Ta<br>Absorbant : 178 mg/cm² W<br>$\frac{dX}{X} = 1,2 \pm 0,3\%$ | $(8 \pm 2).10^{-4}$ | $\theta_{tantale} = 230°$<br>$\theta_{tungstène} = 270°$<br>$(1,3).10^{-3}$<br>$\theta_{tungstène} = 330°$<br>$(2,8).10^{-3}$ | – |
| $^{166}Er$, 80 keV<br>$T\frac{1}{2} = 1,7.10^{-9}$ s<br>$\alpha = 1,9$ | Source : $Ho_2O_3$<br>Absorbant : 145 mg/cm² $Er_2O_3$<br>$\frac{dX}{X} = 1,73 \pm 0,18\%$ | $(4,8 \pm 0,5).10^{-4}$ | – | $\approx 192°$ |
| $^{153}Eu$, 103 keV<br>$T\frac{1}{2} = 4.10^{-9}$ s<br>$\alpha = 0,8$ | Source : $Sm_2O_3$<br>Absorbant : 240 mg/cm² $Eu_2O_3$<br>$\frac{dX}{X} = -1,1 \pm 2,7‰$ | $< 0,73.10^{-4}$ | – | $\lesssim 231°$ |

Ce tableau indique les caractéristiques du rayonnement $\gamma$ choisi et son coefficient de conversion, la nature de la source et de l'absorbant, le résultat expérimental $dX/X$, le produit $ff'$ déduit de ce résultat et le produit $ff'$ théorique calculé à partir des températures de Debye. Dans le cas des oxydes de terres rares où cette température est mal connue la température de Debye déduite du $ff'$ expérimental représente une valeur moyenne pour la source et l'absorbant.

Il a fallu tenir compte dans la mesure de $dX/X$ de la proportion des impulsions provenant de la détection du rayonnement $\gamma$ étudié dans le nombre total des impulsions comprises dans la bande d'analyse. Dans le cas de $^{193}Ir$ le $\gamma$ de 73 keV est accompagné d'une proportion importante de rayonnement $X_k$ accompagnant la désintégration de $^{193}Os$ et $^{194}Os$. Une partie de ce rayonnement a pu être éliminée en centrant la bande d'analyse sur le pic photoélectrique du $\gamma$ de 73 keV. La proportion restante

a été déterminée en comparant la forme des raies obtenues avec la source de $^{193}Os + ^{191}Os$ utilisée et avec la même source après décroissance de $^{193}Os$.

Les résultats obtenus pour le niveau de 129 keV de $^{191}Ir$ et le niveau de 100 keV de $^{182}W$ sont en accord avec les résultats déjà publiés (1), (2), (3). La comparaison des deux premiers résultats présente un intérêt particulier du fait que la nature et les caractéristiques physiques des sources et des absorbants utilisés sont les mêmes. On constate qu'il y a un désaccord important entre la probabilité de l'effet obtenu dans les deux cas. Si l'on détermine la probabilité $f_{73\,\text{keV}}$ théoriquement ou par comparaison avec le facteur expérimental $f_{129\,\text{keV}}$, on devrait trouver $f_{73\,\text{keV}} > 27\,\%$ alors que la valeur expérimentale maximale admissible est de 10 %. La valeur expérimentale pour $^{119}Sn$ (4) et $^{182}W$ est également inférieure à la valeur théorique. Il semble donc que dans tous les cas étudiés jusqu'à présent la théorie de Lamb (5) donne des probabilités $f$ plus fortes que les valeurs expérimentales quand la durée de vie de l'état excité est supérieure au temps de désexcitation du réseau. Par contre, dans le cas de $^{191}Ir^*$ de période voisine de $10^{-10}$ s les valeurs expérimentales de $f$ et de $f'$ sont notablement supérieures à l'estimation théorique. Dans ce dernier cas, l'émission du rayonnement $\gamma$ pourrait se produire à partir du noyau d'un atome placé dans un réseau encore excité par l'émission d'un électron de conversion provenant de la désexcitation du niveau supérieur.

(1) R. L. MÖSSBAUER, *Z. Physik*, 151, 1958, p. 124.

(2) P. P. GRAIG, I. G. DASH, A. O. MC. GUIRE, D. NAGLE et R. R. REISWIG, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 221.

(3) L. L. LEE, L. MEYER-SCHUTMEISTER, I. P. SCHIFFER et D. VINCENT, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 223.

(4) R. BARLOUTAUD, E. COTTON, J. L. PICOU et J. QUIDORT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 319.

(5) W. E. LAMB, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 190.

ÉLECTRONIQUE NUCLÉAIRE. — *Différence de forme des impulsions de scintillations dues aux rayons γ et aux neutrons.* Note (*) de MM. **Francis Cambou** et **Georges Ambrosino**, présentée par M. Francis Perrin.

On décrit une méthode simple pour mettre clairement en évidence les différences de forme des impulsions dues aux rayons γ et aux neutrons : dans le cas des neutrons, l'intensité de la composante lente trouvée est 2,4 fois plus grande que dans le cas des rayons γ.

Différents auteurs [Wright (1), Brooks (2), (3), Forte (4), Owen (5), (6), Koch (7), Tréguer (8)] ont noté que de nombreux scintillateurs fournissaient des impulsions dont la forme dépendait de la nature des particules incidentes. Il est bien connu que la courbe de désexcitation d'un scintillateur est la somme de plusieurs exponentielles; on admet que cette courbe comprend essentiellement une composante lente et une composante rapide. Pour l'anthracène, le temps de décroissance de la composante lente est de 370 mμ/s et celui de la composante rapide de 33 mμ/s [Owen (5)]. Le pourcentage relatif de ces deux composantes dépend de la nature des particules incidentes : selon Owen (5), dans le cas de l'anthracène, le pourcentage de l'intensité de la composante lente est 2,1 fois plus grand lorsque la scintillation est causée par des neutrons (c'est-à-dire des protons de recul) plutôt que par des rayons γ (c'est-à-dire des électrons de recul Compton).

Le montage expérimental utilisé comportait un photomultiplicateur E. M. I. type 6097 équipé d'un scintillateur anthracène approximativement cylindrique (2 cm de diamètre et 1 cm d'épaisseur); seules sept dynodes étaient utilisées et la résistance de charge pouvait être modifiée. Les sources γ utilisées étaient : $^{203}$Hg, $^{22}$Na, $^{54}$Mn, $^{88}$Y, $^{137}$Cs, thorium. Comme générateurs de neutrons, nous avons disposé de l'accélérateur 300 kV du Laboratoire de Physique des rayons X (réactions *d*-*d* et *d*-*t*) et du Van de Graaff 5 MeV du C. E. N. de Saclay (réactions *p*-*t* et *p*-Li).

Pour étudier la réponse du scintillateur en fonction de l'énergie des particules incidentes, il faut éviter la saturation du photomultiplicateur. On sait que la hauteur des impulsions est proportionnelle à l'énergie abandonnée par l'électron dans le cristal. On se place dans les conditions où cette proportionnalité est réalisée (*fig.* 1). D'autre part, la tension mesurée sur la résistance de charge ne représente le nombre d'électrons reçus sur l'anode qu'à condition que la constante de temps du circuit soit supérieure à la constante de désexcitation du cristal. Or, il y a deux constantes de décroissance du cristal, l'une rapide et l'autre lente; en faisant varier la résistance de charge, nous commençons par mesurer la charge des électrons relatifs à la partie courte, puis, à une valeur plus élevée de la résistance, la totalité des électrons.

La figure 2 (représentant pour une énergie donnée de rayons γ la hauteur de l'impulsion en fonction de la résistance de charge) ne permet pas encore de distinguer entre ces deux phases mais fournit l'allure générale du phénomène.

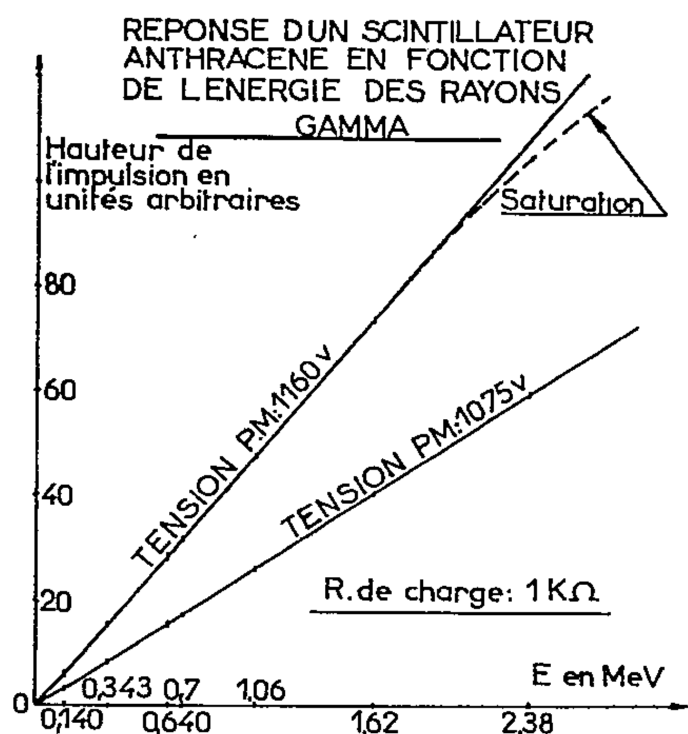



Fig. 1.

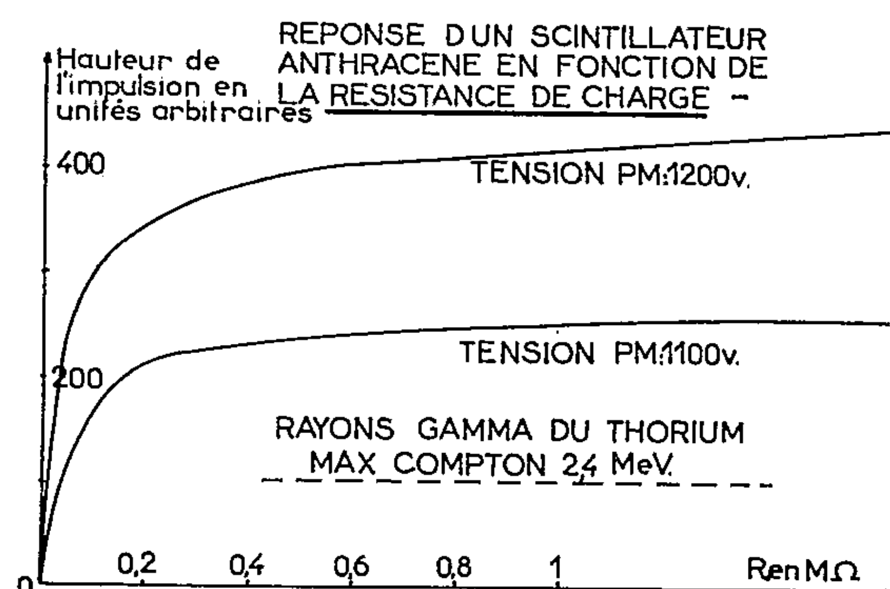



Fig. 2.

La figure 3 représente, en fonction de la résistance de charge, la réponse de l'anthracène aux neutrons de 3 MeV et aux électrons de 0,71 MeV (électrons Compton de $^{88}Y$). Pour les faibles valeurs de la résistance de charge, les impulsions dues aux rayons γ sont supérieures à celles dues aux neutrons. Nous pouvons donc affirmer que l'impulsion rapide due à ces

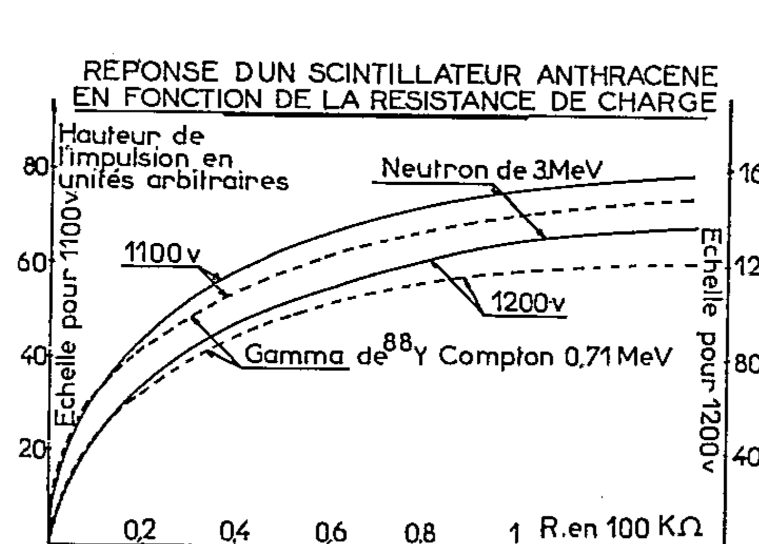



Fig. 3.

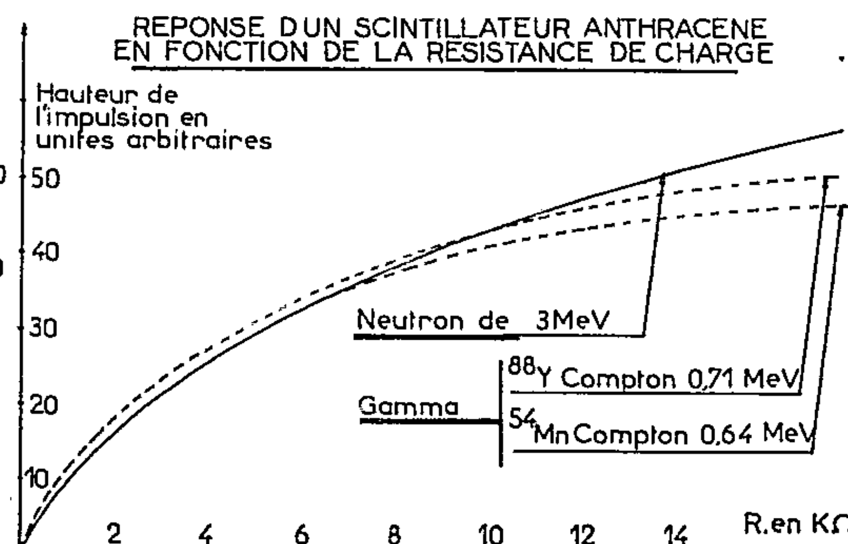



Fig. 4.

rayons γ est supérieure à l'impulsion rapide due à ces neutrons. Lorsque la résistance de charge croît, la courbe neutrons se rapproche de la courbe γ, la coupe (impulsions dues aux neutrons équivalentes à celles dues aux rayons γ) s'en écarte pour lui être finalement parallèle. Cela signifie que pour certaines constantes de temps moyennes, l'impulsion due aux rayons γ croît moins rapidement que l'impulsion due aux neutrons; dans le cas où

la résistance est suffisamment grande pour que l'impulsion mesurée soit proportionnelle à l'impulsion totale, les deux courbes sont alors parallèles.

La figure 4 représente, à une échelle dilatée, les mêmes courbes avec, en outre, la réponse aux rayons $\gamma$ du $^{54}$Mn (électrons Compton : 0,64 MeV). Les impulsions dues aux neutrons de 3 MeV qui, au début, sont les mêmes que celles des rayons $\gamma$ de 0,64 MeV finissent par être équivalentes à celles de rayons $\gamma$ dont l'énergie serait de 0,755 MeV.

Ces résultats montrent que le pourcentage de la composante rapide est de 18 % [(0,755 — 0,64)/0,64] supérieur lorsque la scintillation est due aux rayons $\gamma$ plutôt qu'aux neutrons. Si l'on admet [Owen (5)] que dans la lumière émise par un scintillateur sous l'action des électrons, 10 % correspond à la composante lente, on tire les résultats suivants :

| | Composante | |
|---|---|---|
| Scintillation. | lente (%). | rapide (%). |
| due aux rayons $\gamma$.................. | 10 | 90 |
| due aux neutrons.................. | 24 | 76 |

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) G. T. Wright, *Proc. Phys. Soc.* (Londres), 69 B, 1956, p. 358.
(2) F. Brooks, *A. E. R. E.* NP/GEN 8, janvier 1958.
(3) F. Brooks, *Nuclear Instruments and Methods*, 4, 1959, p. 151.
(4) M. Forte, *Nuovo Cimento*, 9, Supplément 10, n° 2, 1958, p. 370.
(5) R. B. Owen, *I. R. E. Transactions on Nuclear Science*, NS-5, n° 3, 1958, p. 198.
(6) R. B. Owen, *Nucleonics*, 17, n° 9, 1959, p. 92.
(7) L. Koch, Y. Kœchlin, B. Mougin et L. Tréguer, *Nouvelles études sur les propriétés physiques des scintillateurs organiques et minéraux* (Extrait du premier Colloque International d'Électronique nucléaire), Paris, septembre 1958.
(8) L. Tréguer, *Utilisation des scintillateurs organiques pour la détection des neutrons rapides en présence de rayonnement γ. Méthode du sélecteur de forme d'impulsion*, Saclay, 1959.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Un spectrographe simple de la résonance paramagnétique nucléaire.* Note de M. **Rudolf Becherer**, présentée par M. Louis de Broglie.

Je propose ici une amélioration du spectrographe de F. Bloch, qui permet d'obtenir des signaux de qualité équivalente sans exiger la réalisation de conditions sévères de découplages entre l'émetteur et le récepteur (réglage de perpendicularité de bobines de Bloch, qu'on retrouve aussi

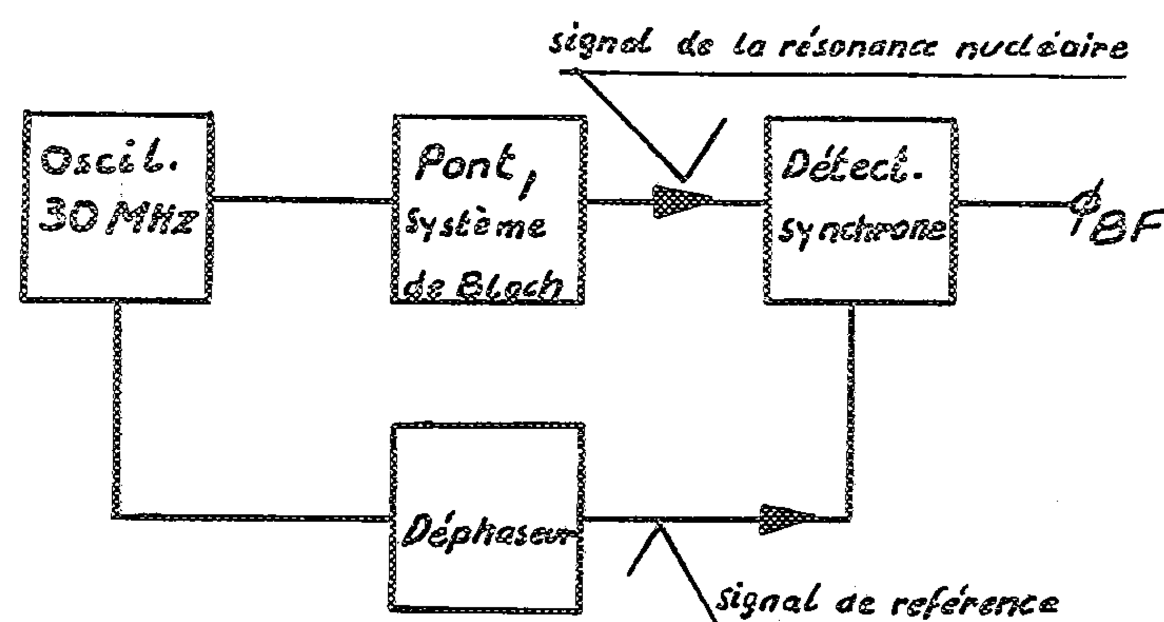



Fig. 1. — Schéma de principe.

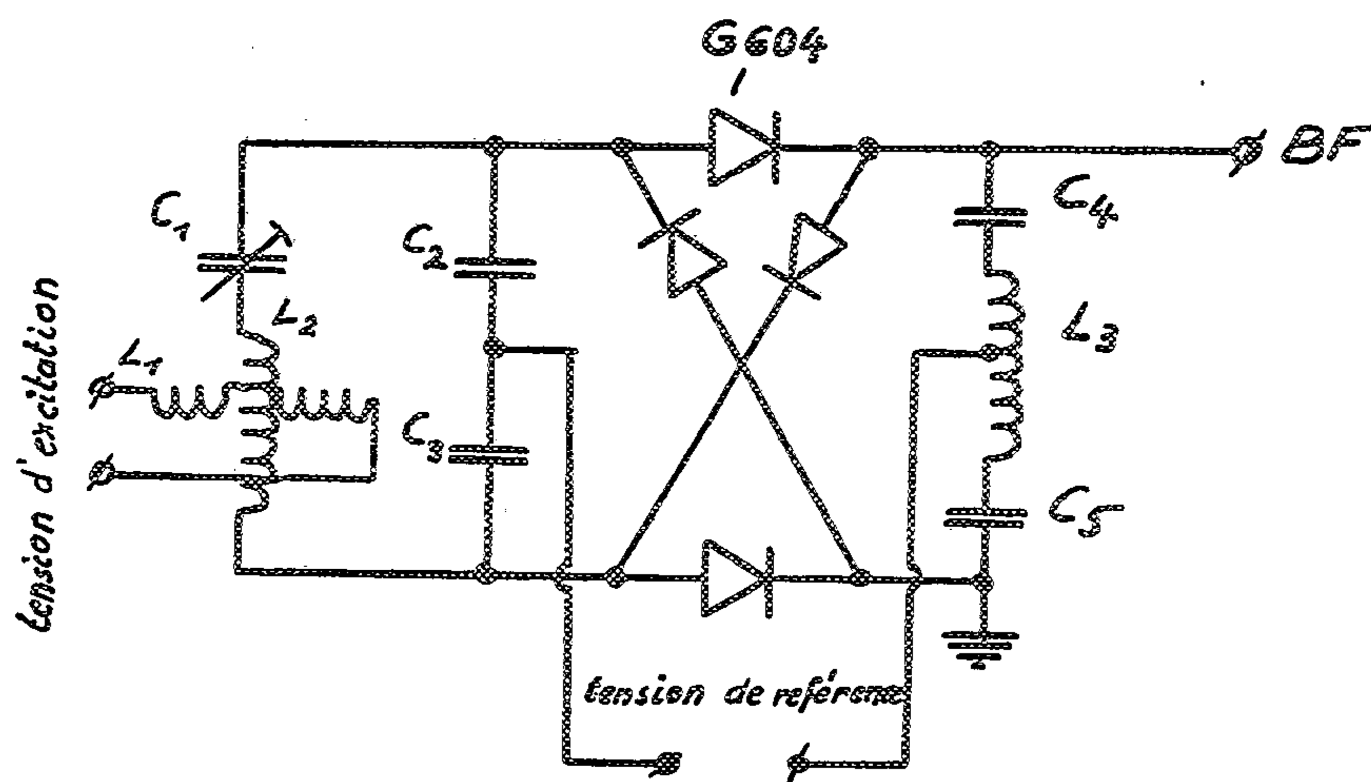



Fig. 2. — Schéma de l'appareil.

sous une autre forme dans les méthodes de pont avec l'équilibrage du pont). Le nouveau montage utilise directement un détecteur synchrone opérant avec le signal de haute fréquence (30 MHz). Suivant la figure 1, la fréquence d'oscillation est produite par un oscillateur à quartz; celui-ci attaque d'abord, comme à l'ordinaire, la bobine émettrice de Bloch;

il alimente aussi par l'intermédiaire du déphaseur, la tension de référence du détecteur synchrone. Le réglage du déphaseur permet de choisir à volonté un signal de dispersion ou d'absorption.

*Description de l'appareil.* — L'ensemble du nouveau dispositif est représenté dans la figure 2. La bobine réceptrice $L_2$ fait partie d'un circuit résonnant série avec $C_1$, $C_2$, $C_3$, dans lequel $C_1 \ll C_2, C_3$. La chute de tension aux bornes de $X_{C_2} + X_{C_3}$ est redressée au moyen du détecteur synchrone

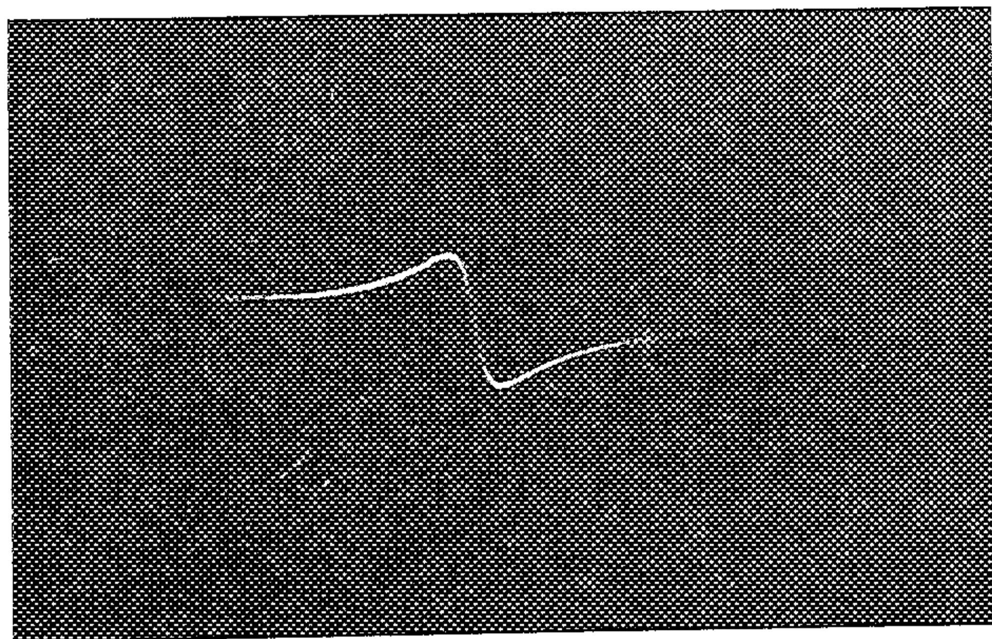


Fig. 3. — Résonance électronique du DPPH avec le spectrographe amélioré.

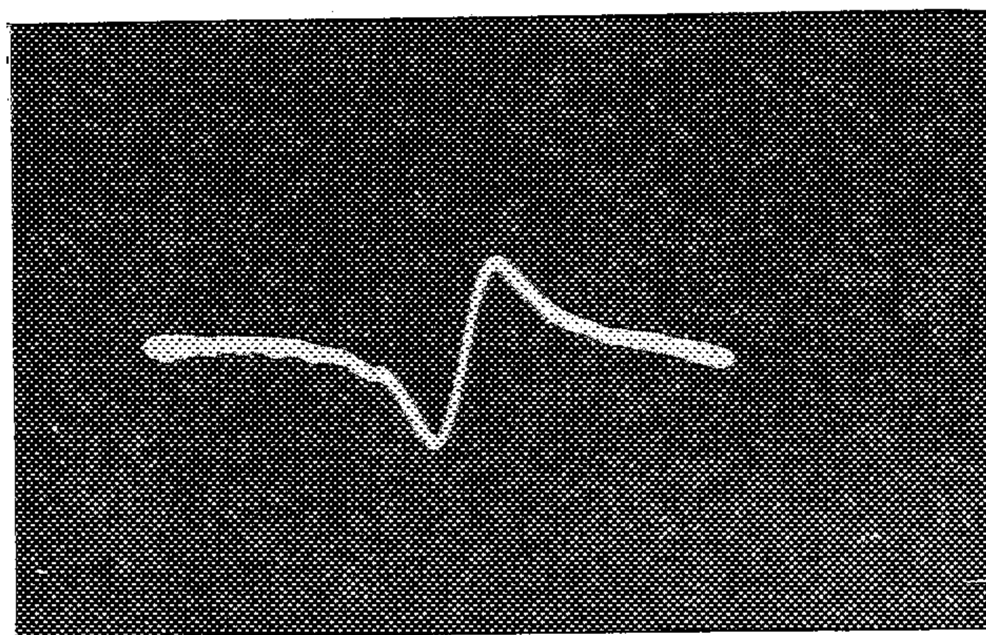


Fig. 4. — Résonance électronique du DPPH avec le spectrographe classique.

qui suit. La mise en œuvre de $C_2$, $C_3$ permet de relier une borne de la tension de référence à un point milieu du circuit de signal. L'autre borne est reliée au milieu de la self $L_3$, branchée à la sortie du détecteur synchrone par l'intermédiaire de deux condensateurs $C_4$, $C_5$, dont le seul rôle est d'éviter le court-circuit de la tension continue résultante.

*Amortissement du circuit résonnant.* — L'anneau de quatre diodes possède une impédance d'entrée $Z_E$, qui amortit le circuit résonnant $L_2C_1$. L'impédance du pont de diodes utilisées (Westinghouse G 604) est égal à $Z_E = 6\ k$. Le calcul et les mesures montrent que l'amortissement du facteur de

surtension Q passe de $Q_0 = 100$ à vide, à $Q = 90$ en présence du détecteur synchrone.

Pour diminuer l'influence de $Z_E$ sur $Q_0$, on pourrait augmenter les valeurs de $C_2$, $C_3$, qui alors court-circuiteraient $Z_E$; mais si elles étaient trop grandes, il en résulterait une diminution de la chute de tension aux bornes de $X_{C_2} + X_{C_3}$. Nous avons adopté un compromis entre ces deux exigences.

*Avantage du nouveau spectrographe.* — Le réglage des spectrographes classiques consiste essentiellement à bien découpler le signal de résonance de l'excitation (« paddles » chez Bloch ou réglage des ponts extrêmement sélectifs). La tolérance admise pour la tension de la porteuse résiduelle est du même ordre que la tension du signal; si cette condition n'est pas respectée, la partie de la porteuse transmise sature l'amplificateur H. F. placé à la suite. Dans notre appareil le problème de découplage est beaucoup moins critique, parce que la porteuse transmise n'a que peu d'influence sur le fonctionnement du détecteur synchrone, tant que le découplage géométrique des bobines est grossièrement assuré. Il suffit que la tension porteuse résiduelle soit inférieure à $1/10^e$ de la tension de référence, ce qui est facile à réaliser.

Ce montage est aussi avantageux au point de vue du rapport signal/bruit. Par rapport à un étage détecteur simple suivi par un simple filtre, on a l'avantage que tout le bruit de fond produit dans les diodes du détecteur synchrone n'est pas cohérent avec le signal de référence. Par conséquent, il n'est pas totalement détecté. En comparant les résultats avec ceux obtenus avec un spectrographe classique (pont et détection hétérodyne), on observe effectivement une amélioration du rapport signal/bruit (*fig.* 3 et 4). Les deux photographies montrent le signal de résonance paramagnétique électronique du DPPH. La figure 3 montre celui obtenu par le nouveau spectrographe; la figure 4 celui obtenu par le spectrographe classique. Les conditions pour l'enregistrement étaient les mêmes (même volume, $V = 0,6$ cm$^3$; poids, 0,53 g).

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,*
B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'ionisation du fluorure de chrome trivalent et de la magnésie dissous dans certains chlorures.* Note (*) de MM. **Pierre Mergault** et **Jean-Claude Sacerdot**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La dissolution de $F_3Cr$ dans Cl K s'effectue de la même façon que dans la cryolithe ou le F Na (1), (2). L'action de MgO sur cette solution conduit à $Cr_2O_3$ et à $Cr_2O_4Mg$. Dans $Cl_2$ Zn, $F_3$ Cr réagit sur le ZnO (impureté principale) pour donner aussi $Cr_2O_3$ et $Cr_2O_4Zn$. Enfin $F_3$ Cr réagit avec Cl Li fondu en donnant du F Li.

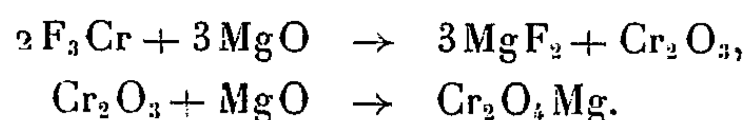
Des expériences de double décomposition chimique ont déjà été réalisées par l'un de nous en ajoutant un oxyde à une solution de fluorure de chrome trivalent $F_3$ Cr dans la cryolithe ou dans le fluorure de sodium fondus ([1]), ([2]). Nous décrirons ici des expériences réalisées en se servant de solvants chlorés au lieu de solvants fluorés.

Nous nous sommes servi de deux sortes de fluorure de chrome : l'un provenant de la Société Prolabo que nous appellerons $F_3$ Cr (P), et l'autre de la Société Serlabo que nous appellerons $F_3$Cr (S). Ces deux fluorures n'ont pas les mêmes radiogrammes de poudre, et si $F_3$Cr (S) est soluble dans une solution aqueuse concentrée de chlorure de potassium (la solution devient alors vert foncé comme les solutions de chlorure de chrome), $F_3$Cr(P) ne l'est pas. Ces deux fluorures sont hydratés et leur formule correspond à peu près à $F_3$ Cr, $4H_2O$. Nous avons essayé de dessécher $F_3$ Cr (S) à l'étuve à 100° C : on obtient une poudre vert clair très mobile qui ressemble à $F_3$Cr(P), mais qui ne donne toujours pas les mêmes raies de diffraction aux rayons X. La dessiccation à plus haute température donne une poudre vert foncé amorphe (on n'a plus de raies de diffraction aux rayons X). La dessiccation sous le vide d'une trompe à eau et à chaud ne donne pas de meilleur résultat.

La dissolution de l'un ou de l'autre de ces fluorures dans le chlorure de potassium ClK fondu (qualité R. P. Prolabo), donne des bains homogènes de couleur vert-gris foncé, alors que le ClK pur fondu est d'un blanc translucide un peu gris. Les fusions sont faites en creuset de graphite. Si l'on broie un de ces bains et qu'on épuise la poudre obtenue à l'eau distillée bouillante, le résidu donne un radiogramme de poudre où l'on retrouve les raies de $F_3$ Cr (P) et aussi des raies du sesquioxyde de chrome $Cr_2O_3$, quel que soit le bain dont on est parti [$F_3$ Cr (P) ou $F_3$ Cr(S)]. La dissolution de $F_3$ Cr dans ClK s'accompagne donc d'une oxydation partielle, comme dans le fluorure de sodium ([2]).

Si l'on ajoute de la magnésie MgO à une solution de $F_3$ Cr dans ClK, on obtient un précipité qui se rassemble au fond du bain, comme dans FNa. La partie inférieure du bain est alors séparée, broyée au mortier, puis épuisée à l'eau et à l'acide chlorhydrique bouillants. Le radiogramme du

résidu obtenu contient les raies de l'oxyde de chrome $Cr_2O_3$, ainsi que celles du chromite de magnésium, $Cr_2O_4Mg$. On peut donc écrire le schéma réactionnel sous la forme



$$2F_3Cr + 3MgO \rightarrow 3MgF_2 + Cr_2O_3,$$
$$Cr_2O_3 + MgO \rightarrow Cr_2O_4Mg.$$

Après ClK, nous avons essayé des solvants à plus bas point de fusion, permettant d'opérer dans des tubes de verre pyrex au lieu des creusets de graphite : on pouvait ainsi espérer voir les réactions dans le bain. Les essais ont porté sur le chlorure de zinc, $Cl_2Zn$, et sur l'eutectique chlorure de potassium-chlorure de lithium.

La dissolution du fluorure de chrome trivalent dans le chlorure de zinc fondu (qualité R. P. Prolabo) donne un bain vert. On reprend ce bain à l'eau acidulée avec un peu d'acide chlorhydrique pour éviter la précipitation d'hydroxyde de zinc par hydrolyse du chlorure. Le résidu obtenu donne un radiogramme contenant des raies du chromite de zinc et de l'oxyde de chrome $Cr_2O_3$ : le chlorure de zinc contient en effet de l'oxyde de zinc en impureté principale.

En ajoutant de la magnésie au bain obtenu par addition de $F_3Cr$ à $Cl_2Zn$ fondu, puis en traitant le bain comme précédemment, on obtient un résidu dont le radiogramme contient les raies du fluorure de magnésium, $F_2Mg$, celles du chromite de zinc ou du chromite de magnésium, sans qu'on puisse dire si l'on a l'un ou l'autre ou les deux, puisque les mailles de ces deux chromites sont très voisines ([3]). On n'observe pas, dans les bains de chlorure de zinc, le rassemblement d'un précipité comme dans ClK ou FNa, et cela est dû à la grande viscosité de ces bains.

La dissolution du fluorure de chrome dans l'eutectique chlorure de potassium-chlorure de lithium ([4]) donne un bain qui présente une coloration mauve sur le tour et verte à l'intérieur. Repris à l'eau, ce bain donne un filtrat vert foncé comme les solutions de chlorure de chrome. Le radiogramme du résidu obtenu après épuisement à l'eau contient seulement les trois raies les plus intenses du fluorure de lithium : on peut donc dire que le lithium a déplacé le chrome de son fluorure.

Si l'on ajoute de la magnésie au bain précédent fondu, il garde sensiblement le même aspect. Épuisé à l'eau, ce bain donne d'abord un filtrat vert de chlorure de chrome, puis le filtrat prend la couleur jaune caractéristique des chromates : la réaction ressemble donc à la fusion alcaline, en milieu oxydant, des composés du chrome en vue de leur dosage à l'état d'ion $CrO_4^{=}$, c'est-à-dire que l'addition de magnésie porte l'état d'oxydation du chrome de la valeur 3 du fluorure à la valeur 6 des chromates. Ayant épuisé ce bain à l'eau, le radiogramme de poudre établi à partir du résidu obtenu contient les raies de $Cr_2O_3$, $MgF_2$ et $LiF$.

Nous avons alors essayé de dissoudre le fluorure de chrome dans le chlorure de lithium fondu en creuset de graphite. Le bain obtenu est vert

avec des traces mauves. Repris à l'eau on obtient un filtrat vert. Le résidu obtenu après épuisement à l'eau donne un radiogramme de poudre où l'on trouve les raies du fluorure de lithium et de l'oxyde de chrome $Cr_2O_3$.

La méthode d'étude de l'ionisation dans les solvants chlorés n'est donc applicable que lorsque le fluorure de chrome n'est pas lui-même attaqué par le solvant comme c'est le cas pour le chlorure de lithium ou l'eutectique chlorure de potassium-chlorure de lithium. Nous avons vu aussi que dans le cas du chlorure de zinc, la présence dans celui-ci de l'oxyde de zinc et aussi la viscosité du bain gênent les observations. Il n'y a donc que dans le chlorure de potassium que la méthode s'applique exactement comme dans le cas du fluorure de sodium et de la cryolithe.

Dans le cas du chlorure de potassium, on peut dire que, du point de vue physicochimique :

1° le fluorure de chrome $F_3Cr$ est soluble et ionisé en solution au moins partiellement;

2° la magnésie est soluble et ionisée au moins en partie.

Dans le cas du chlorure de zinc, on peut de même conclure que :

1° $F_3Cr$ est soluble et ionisé au moins partiellement;

2° Il en est de même de l'oxyde de zinc ZnO, et l'action du fluorure de chrome conduit d'abord à l'oxyde de chrome $Cr_2O_3$, puis au chromite de zinc $Cr_2O_4Zn$.

Enfin le chlorure de lithium réagit chimiquement avec le fluorure de chrome pour donner du chlorure de chrome trivalent et du fluorure de lithium.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) P. Mergault, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1215.

(2) P. Mergault, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 849.

(3) *Index to the X-Ray powder data file*, American Society for Testing Materials, 1957.

(4) *Phase diagrams for ceramists*, The American Ceramic Society, 1956.

(*Laboratoire de Physique Enseignement, Sorbonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le régime de déflagration dans l'acide azothydrique pur ou dilué par l'azote.* Note de MM. **Issam Hajal**, **Jean Combourieu** et **Henri Guenebaut**, présentée par M. Paul Pascal.

La méthode du tube à pression constante (tubes larges ou de diamètre voisin du diamètre critique d'extinction) nous a permis d'observer le régime de déflagration dans les mélanges d'acide azothydrique et d'azote, et de mesurer des vitesses fondamentales de flammes. A l'aide de la méthode de la bombe à volume constant à basse pression, on mesure des vitesses spatiales élevées, mais qui semblent correspondre à un régime de déflagration, même pour $N_3H$ pur.

L'acide azothydrique sous une pression supérieure à 5 mm Hg, subit une décomposition explosive sous l'effet de l'étincelle électrique. Nous avons cherché à préciser dans quelles conditions le phénomène peut être une déflagration, et dans ce cas, étudier ses caractéristiques en fonction de la pression et des diluants.

L'acide azothydrique est produit par action de l'acide orthophosphorique cristallisable sur l'azoture de sodium anhydre. Les premiers essais ont montré que l'acide phosphorique utilisé doit avoir une composition sensiblement constante si l'on veut aboutir à des expériences reproductibles. La vapeur d'eau aurait en particulier une grande influence sur la décomposition explosive de $N_3H$. L'emploi de déshydratants tels que $CaCl_2$ ou $P_2O_5$ est délicat, car $N_3H$ s'adsorbe très fortement sur ceux-ci.

Propagation a pression constante dans des tubes cylindriques. — *Tubes larges.* — Dans le cas où le tube a un diamètre bien supérieur au diamètre critique d'extinction dans les conditions de l'expérience, la vitesse fondamentale $V_f$ est reliée à la vitesse linéaire de propagation V par la relation $V_f = V(\Sigma/A)$ où $\Sigma$ représente l'aire de la base de la flamme et A l'aire du front de flamme.

Nous avons cherché dans tous les cas à opérer en propagation verticale à la pression la plus élevée pour laquelle la flamme reste symétrique et stable ([1]). Dans de telles conditions, la surface du front de flamme peut être mesurée avec précision par décomposition en deux ou trois surfaces de révolution élémentaires. D'autre part, il est indispensable que le mouvement soit uniforme sur une partie notable du parcours, ce qui peut être réalisé en modifiant les conditions aux limites (diaphragme ou cartouche de laine de verre aux extrémités) en vue d'amortir les vibrations éventuelles.

Le tube vertical (diamètre, $d = 25,2$ mm; longueur, $l = 120$ cm) est fermé à son extrémité inférieure; son extrémité supérieure où s'effectue l'inflammation est reliée à un réservoir de 75 l par l'intermédiaire d'une vanne à passage direct qui ne s'ouvre qu'au moment de l'inflammation ([2]), ([3]). Le réservoir est rempli d'azote à la même pression que le gaz du tube. L'enregistrement de la trace de la flamme est obtenu par la

méthode de Mallard et Le Chatelier, et la photographie du front de flamme à l'aide d'une caméra spéciale à film sans fin [2] permettant de suivre son image sur un certain parcours, donnant ainsi des clichés nets même pour les flammes rapides.

Les essais avec $N_3H$ pur, même à des pressions voisines du seuil d'inflammabilité, ont conduit à des détonations dans ce tube relativement long. Pour les mélanges jusqu'à une teneur de 60 % d'azote, les vitesses linéaires sont bien plus basses, de 5 à 10 m/s mais sans qu'il soit possible d'éliminer les vibrations. Par contre, pour les mélanges dilués à plus de 60 %, le mouvement uniforme a été obtenu en disposant en amont un diaphragme dont le diamètre d'ouverture est égal aux 4/10e du diamètre du tube, et en aval un tampon de laine de verre peu tassée. Dans ce cas on obtient, par exemple, en propagation descendante les résultats suivants :

| % $N_3H$. | $p$ (mm Hg). | V (cm/s). | $\frac{\Sigma}{A}$. | $V_f$ (cm/s). |
|---|---|---|---|---|
| 33,3......... | 110 | 430 | 0,460 | 198 |
| 28,4......... | 171 | 275,5 | 0,513 | 141 |
| 25,0......... | 223 | 198,5 | 0,525 | 104 |

Malgré la forte dilution, ces vitesses fondamentales sont particulièrement élevées et sont déjà supérieures à celles d'un autre composé facilement décomposable, l'hydrazine [$V_f = 117$ cm/s, non diluée [4]].

Nous pensons que la méthode est applicable aux mélanges plus riches en $N_3H$ à condition d'opérer dans des tubes plus courts. D'autre part, en utilisant des tubes de diamètres différents et en se plaçant respectivement aux pressions limites, il sera possible d'étudier l'effet de la pression sur $V_f$ [1].

*Tube de diamètre voisin du diamètre critique d'extinction.* — Dans ce cas l'effet des parois est important, ce qui se traduit par un net ralentissement de la flamme. La théorie de Lewis et von Elbe [6] assez bien vérifiée expérimentalement pour des mélanges d'hydrocarbures et d'air [5], prévoit que la vitesse linéaire pour un écoulement laminaire tend alors vers la vitesse fondamentale adiabatique à la même pression.

Nous avons d'abord utilisé le même appareil de combustion à pression constante, en soudant à l'extrémité du tube large ($d = 25,2$ mm ; $l = 50$ cm) un tube étroit ($d = 2,2$ mm ; $l = 50$ cm). La flamme qui pénètre dans ce dernier a auparavant atteint le régime de propagation uniforme dans le tube large. Ainsi, pour le mélange à 28,4 % de $N_3H$ et 71,6 % de $N_2$, nous avons obtenu en propagation descendante :

pression critique d'extinction $= 285$ mm Hg;

$V = 197$ cm/s à $p = 296$ mm Hg;

$V = 165$ cm/s à $p = 291$ mm Hg ($V_f = 141$ pour $p = 171$).

En propagation horizontale, avec une réserve d'azote de 10 l et des tubes plus courts, on observe fréquemment des vibrations dans le tube étroit, ces dernières pouvant éteindre la flamme. La réduction excessive de la

longueur du tube d'inflammation semble nuisible à l'établissement d'un régime stationnaire. Par contre, les vibrations s'amortissent lorsqu'on raccourcit le tube étroit. Avec un tube d'inflammation ($d = 20$ mm; $l = 27$ cm) et un tube fin ($d = 3{,}4$ mm; $l = 13$ cm) on trouve

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 33,3 % de $N_3H$ : | $p = 137$ mm Hg, | V = 207 cm/s | ($V_f = 198$ cm/s, | $p = 110$) |
| 28,4 » | 152 » | 145 » | 141 » | 171 |

La théorie de Lewis et von Elbe est donc approximativement vérifiée, à condition d'opérer à une pression très peu supérieure à la pression critique d'extinction.

MÉTHODE DE LA BOMBE A VOLUME CONSTANT. — Le récipient utilisé est un cylindre aplati de 20 cm de diamètre et 18 cm de hauteur, terminé par deux calottes sphériques et muni de deux électrodes de tungstène perpendiculaires à l'axe, permettant de faire jaillir une étincelle au centre du volume. L'axe du cylindre est horizontal et sur sa surface est délimitée une fente étroite parallèle aux génératrices. On enregistre la propagation de la flamme dans le plan horizontal central avec une caméra à tambour tournant.

Après une période initiale d'accélération sur 1 à 2 cm, la vitesse garde une valeur sensiblement constante sur quelques centimètres. Les données citées ci-dessous, sont celles mesurées juste après la phase initiale, soit à une distance de 2 à 3 cm du centre, domaine où l'élévation relative de pression est encore assez faible :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % $N_2$ ........ | 75 | 66,7 | 50 | 33,3 | 22,2 | 10 | 0 |
| $p$ (mm Hg) ... | 101,8 | 62,1 | 33,2 | 32,2 | 25,2 | 15,8 | 8,5 |
| $V_s$ (m/s) ..... | 10,4 | 24,0 | 63,8 | 107,5 | 137 | 166 | 188 |

Ces valeurs, bien qu'élevées, nous paraissent correspondre à un régime de déflagration sensiblement laminaire, même dans le cas de $N_3H$ pur.

Le calcul de $V_f$ à partir de $V_s$ doit permettre de le vérifier, au moins dans un certain domaine, en comparant avec les valeurs de $V_f$ obtenues par la méthode du tube.

(1) J. COMBOURIEU et P. LAFFITTE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 802.
(2) J. COMBOURIEU, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 963.
(3) R. GRAZIOTTI, J. COMBOURIEU et R. FOULATIER, *Le Vide*, n° 69, 1957, p. 220.
(4) P. GRAY, J. C. LEE, H. A. LEACH et D. C. TAYLOR, 6th *Symposium on Combustion*, Rheinhold, New York, 1956, p. 255.
(5) J. M. SINGER et G. VON ELBE, *ibid.*, 1956, p. 127.
(6) B. LEWIS et G. VON ELBE, *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, New York, Academic Press, 1951, p. 379-388.

*(Faculté des Sciences de Paris, Laboratoires de Chimie générale et de Chimie X.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactions d'échange des ions alcalins dans les verres granitiques : obsidiennes et rétinites.* Note (*) de M. **Jacques Chenebaux**, présentée par M. Jean Wyart.

Étude de l'échange des ions sodium et potassium dans les rétinites et les obsidiennes. Application des lois de la Thermodynamique à ces échanges.

On connaît l'existence de réactions d'échange d'ions dans les zéolites à température ambiante et dans les feldspaths [1] mais à des températures plus élevées. Nous nous sommes demandé si le même phénomène ne pourrait pas se produire dans les verres naturels granitiques (rétinites

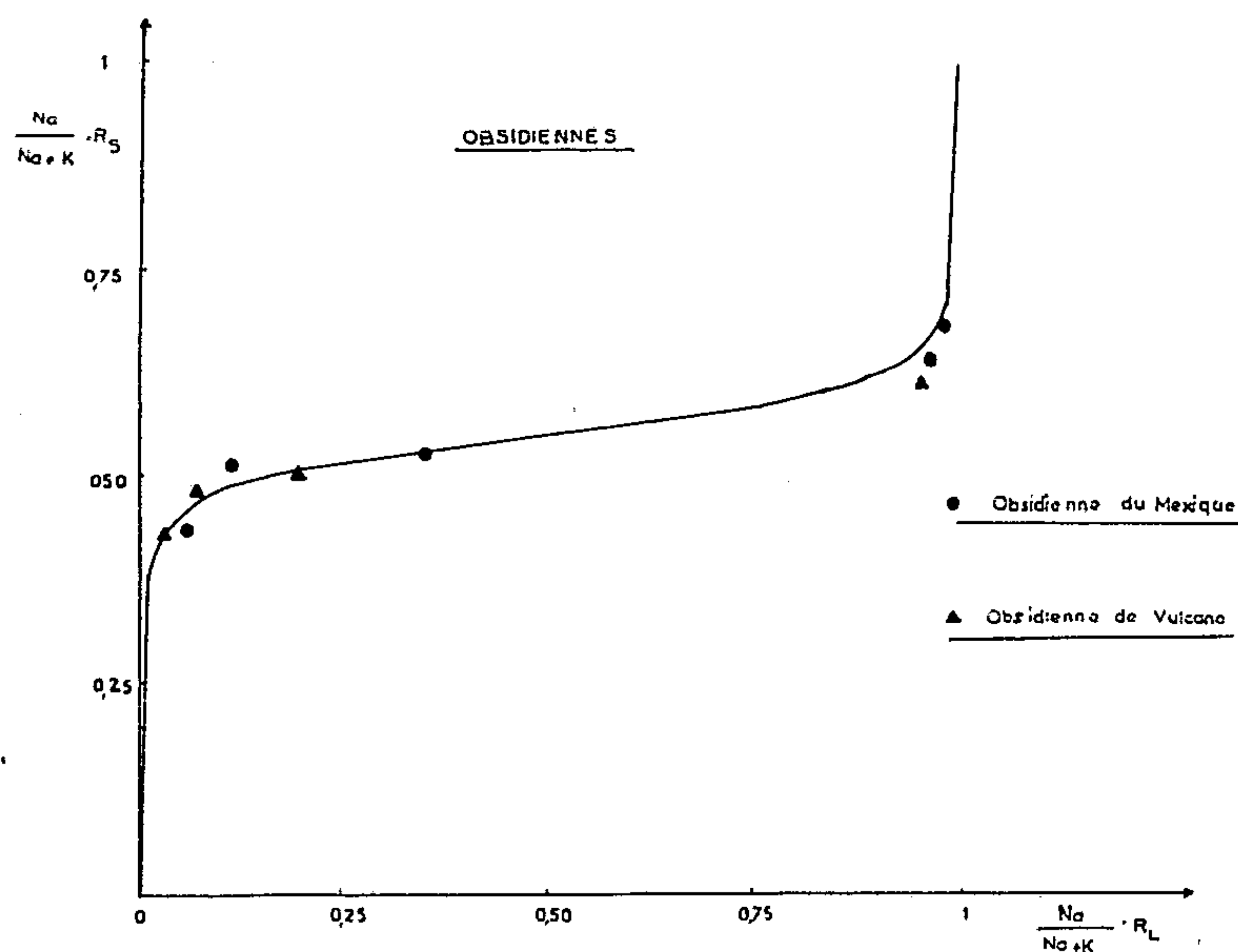



Fig. 1.

et obsidiennes), pour lesquels on admet [2] une structure non périodique, mais du même type.

Nos expériences ont porté sur deux rétinites de l'Esterel (France) et de Meissen (Saxe), et deux obsidiennes du Mexique et de Vulcano (Italie).

Des prises d'essai de ces roches, réduites en grains de 50 à 100 μ, ont été placées dans des autoclaves au contact de solutions aqueuses contenant quelques grammes par litre de NaCl, KCl, $CaCl_2$, à des températures variant de 100 à 500° C pendant 24 h. Le sodium se fixe sur le solide en déplaçant une quantité équivalente de potassium; le potassium déplace de même le sodium interstitiel. Enfin le calcium se fixe sur le solide à la place du sodium et, en moindre proportion, du potassium.

A basse température l'échange se produit lentement et l'équilibre est atteint difficilement. A haute température les verres cristallisent. Aussi

dans la suite de nos expériences avons-nous opéré à 200° C (pression 25 bars), température qui tout en permettant d'atteindre l'équilibre assez rapidement (48 h), évite la cristallisation. Nous avons ainsi étudié les équilibres d'échange des ions Na et K, les plus abondants parmi les ions interstitiels, dont le comportement au point de vue géochimique est particulièrement intéressant.

Les figures montrent comment varie la composition du verre (ordonnée) en fonction de la composition de la solution (abscisse) avec laquelle il est en équilibre. Pour exprimer les compositions du solide et du liquide nous avons utilisé les paramètres $R_S$ et $R_L$ ainsi définis :

$$R_S = \frac{\text{nombre d'atomes de sodium dans le solide}}{\text{nombre d'atomes de sodium et de potassium dans le solide}},$$

$$R_L = \frac{\text{nombre d'atomes de sodium dans le liquide}}{\text{nombre d'atomes de sodium et de potassium dans le liquide}}.$$

La figure 1 montre les résultats, que l'on peut représenter par une seule courbe, obtenus avec les deux obsidiennes. Il est remarquable que dans

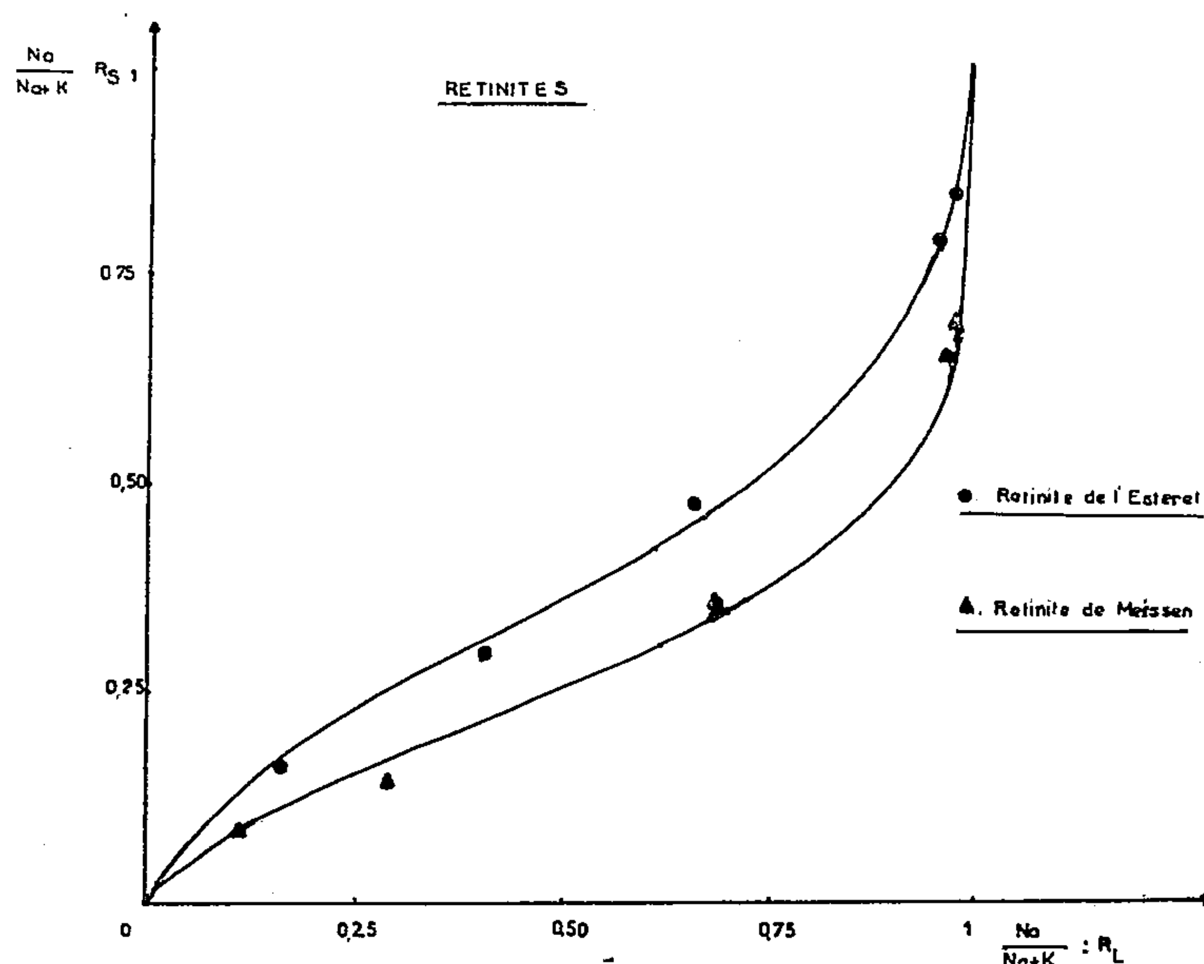



Fig. 2.

une gamme étendue de composition du liquide, le verre conserve une composition quasi constante dont on ne s'écarte que pour des solutions très riches en sodium ou en potassium.

Pour les deux rétinites les résultats sont représentés par deux courbes distinctes mais voisines (*fig.* 2). Le rapport $R_S$ croît régulièrement en fonction de $R_L$ jusqu'à une valeur de $R_S$ voisine de 0,7 pour la rétinite de l'Esterel et de 0,5 pour la rétinite de Meissen. Puis la pente de la courbe augmente pour les solutions à fortes concentrations de sodium.

L'allure de ces courbes est tout à fait différente de celle indiquée par J. Wyart et G. Sabatier [1] pour les feldspaths alcalins. Dans le cas de nos

verres les rôles joués par le sodium et le potassium sont beaucoup plus symétriques. La différence de comportement des obsidiennes et des rétinites est également frappante.

Si l'on suppose que le sodium et le potassium forment à la fois dans le solide et dans le liquide, des solutions « idéales », on peut établir une relation entre $R_L$ et $R_S$ qui n'est pas vérifiée par l'expérience.

Par contre si l'on admet que ces ions forment dans le solide une solution « strictement régulière » (même entropie qu'une solution idéale, enthalpie fonction quadratique de $R_S$), la solution restant « idéale » dans le liquide, on aboutit à la relation suivante entre $R_S$ et $R_L$ :

$$\frac{R_L}{1-R_L} = K_0 \exp[h R_S] \frac{R_S}{1-R_S}.$$

Les paramètres $h$ et $K_0$ peuvent être ajustés pour rendre compte d'une façon satisfaisante des résultats obtenus tant avec les obsidiennes qu'avec les rétinites.

Le paramètre $h$ intervient dans l'expression donnant l'enthalpie du verre; connaissant sa valeur, on peut calculer la quantité de chaleur Q dégagée par le mélange d'une masse de verre purement sodique contenant 1 at-g de sodium avec une masse de verre purement potassique contenant 1 at-g de potassium.

| | Q |
|---|---|
| Pour la *rétinite de l'Estérel*...................... | 750 cal |
| » » *de Meissen*...................... | 1100 » |
| » » *les obsidiennes*.................... | 6500 » |

Ces nombres montrent l'existence d'une interaction bien plus forte des ions interstitiels dans le cas des obsidiennes et expliquent le comportement différent des deux types de roches dans les expériences d'échange.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) J. Wyart et G. Sabatier, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 1956, p. 444-448.

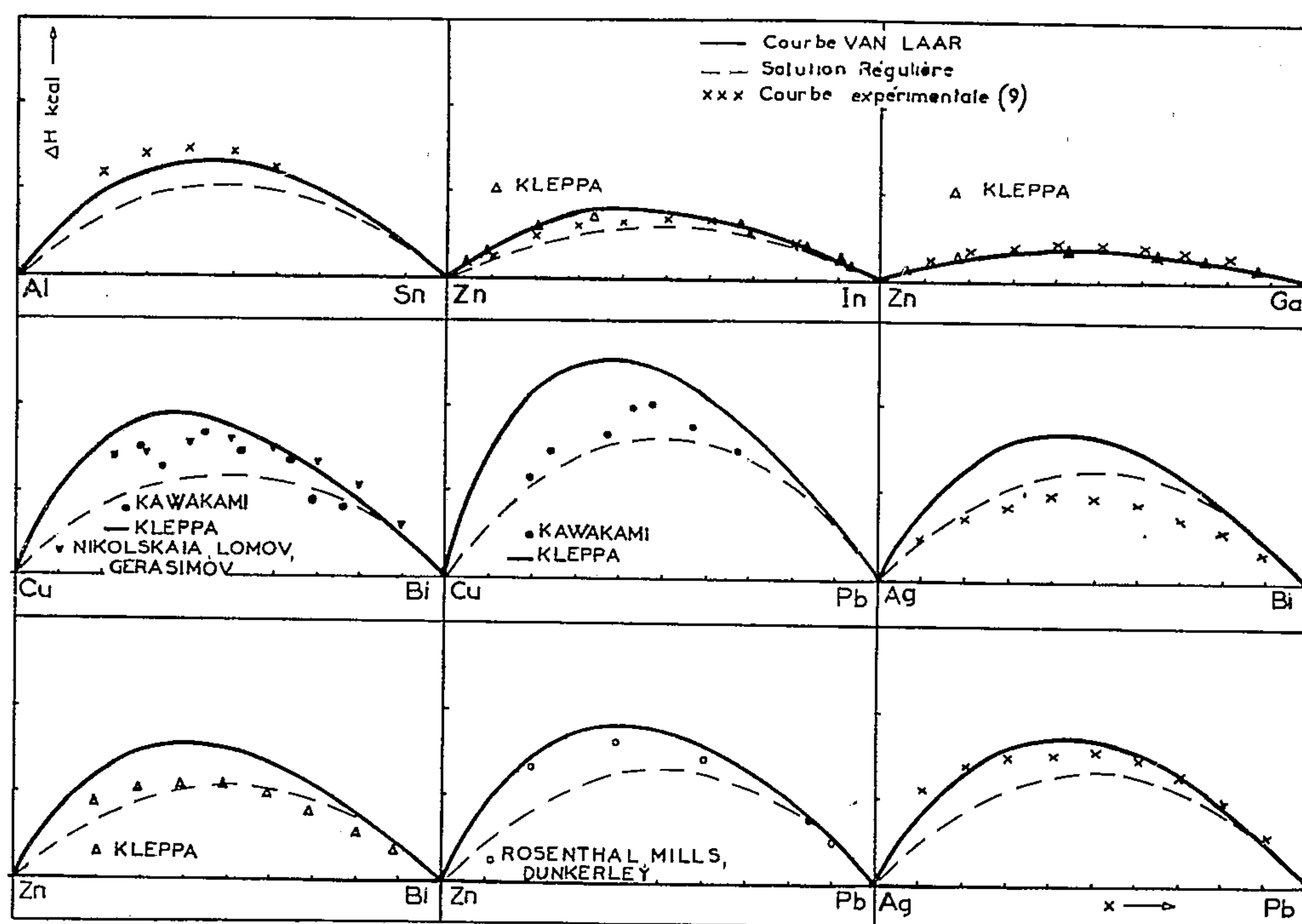
(2) H. Saucier, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 75, 1952, p. 1 et 246.

(*Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Sur l'estimation des enthalpies de mélange des alliages binaires comportant un monotectique.* Note (*) de MM. **Étienne Bonnier**, **Pierre Desré** et **Francis Durand**, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

Les auteurs calculent à partir du diagramme de phases la valeur limite $\overline{\Delta H}_\infty$ de l'enthalpie partielle de mélange pour des alliages binaires liquides comportant un monotectique. Le modèle de Van Laar permet l'estimation de l'enthalpie de mélange intégrale, en bon accord avec les données expérimentales connues pour neuf binaires. L'extension de la méthode permet le calcul des activités dans 14 autres systèmes.

Les auteurs envisagent l'estimation de l'enthalpie de mélange ΔH, en phase liquide homogène, des alliages binaires *A*-B dont le diagramme de phases présente un point eutectique très déporté du côté du constituant le plus fusible B (monotectique), sans phase solide intermédiaire ni solution solide appréciable. A cette fin, ils leur appliquent la méthode de




détermination de la grandeur partielle limite $\overline{\Delta H}_\infty$ décrite par Kleppa ([1]) : le long du liquidus (température T, fraction molaire *x*) les potentiels chimiques du constituant *A* sont égaux dans l'alliage liquide et le solide ⟨A⟩ pur ([2]) :

$$(1) \qquad \overline{G}_{((A))} - G^0_{(A)} = G_{\langle A\rangle} - G^0_{(A)}.$$

Si $\overline{\Delta H}_{((A))}$ et $\overline{\Delta S}^{xs}_{((A))}$ sont indépendants de $x$ et de T au voisinage de B pur, la courbe représentant $\ln x = f(1/T)$ est une droite dont la pente donne la valeur limite $\overline{\Delta H}_{\infty}$ de $\overline{\Delta H}_{((A))}$ :

$$(2)\qquad \ln x = -\frac{\overline{\Delta H}_{((A))} + L_f}{R}\,\frac{1}{T} + \left(\frac{\overline{\Delta S}^{xs}_{((A))}}{R} + \frac{L_f}{RT_f}\right).$$

Sur 43 alliages à monotectique relevés [3], 13 ont un liquidus insuffisamment précis. Pour quatre autres [*Ag*-Na [4], *Ge*-Bi [4], *Ge*-Cd, *Ge*-Pb] $\ln x = f(1/T)$ présente une courbure trop importante pour permettre la détermination de $\overline{\Delta H}_{\infty}$.

Pour chacun des 26 systèmes restant (tableau), la courbe représentative de $\ln x = f(1/T)$ est approximativement rectiligne dans un intervalle de concentration assez étendu, ce qui rend aisée la détermination de $\overline{\Delta H}_{\infty}$ et prouve que la solution n'est pas régulière : en effet, la solution régulière théorique qui aurait les mêmes constituants et la même valeur de $\overline{\Delta H}_{\infty}$, vérifierait l'équation suivante :

$$(3)\qquad \ln x = -\frac{\overline{\Delta H}_{\infty}(1-x)^2 + L_f}{R}\,\frac{1}{T} + \frac{L_f}{RT_f}.$$

La courbe représentative aurait dans l'intervalle de concentration considéré, une courbure importante la distinguant sans ambiguïté d'une droite. Inversement, une courbe expérimentale $\ln x = f(1/T)$ présentant une forte courbure peut correspondre à un liquidus de solution régulière et vérifier l'équation (3), [4].

*Valeurs de la constante* $\overline{\Delta H}_{\infty}$.

| | $\overline{\Delta H}_{\infty}$ calc. | $\overline{\Delta H}_{\infty}$ exp. | | $\overline{\Delta H}_{\infty}$ calc. | $\overline{\Delta H}_{\infty}$ exp. |
|---|---|---|---|---|---|
| *Ag*-Bi... | 5,3 | 3,2 [5] | *Ge*-Bi... | 3,5 ± 0,25 [4] | - |
| *Ag*-Pb... | 5,4 | 5,5 [5] | **Ge*-Ga... | 0,6 [7] | - |
| *Ag*-Na... | 3,8 ± 0,5 [4] | - | **Ge*-In.... | 4,2 [7] | - |
| **Al*-Hg... | 3,1 | - | **Ge*-Sn... | 1,6 | - |
| **Al*-In.... | 7,4 | - | **Ge*-Zn... | 4,1 | - |
| **Al*-Pb... | 2,5 | - | *Si*-Ga... | 4,1 [7], [8] | - |
| *Al*-Sn... | 4,4 | 3,5 [5] | **Si*-In.... | 13,7 [7] | - |
| **As*-Bi... | 12,4 | - | **Ta*-U... | 11,4 | - |
| **Be*-Al... | 9,8 | - | *W*-Pb... | (−1,6) [8] | - |
| *Bi*-Hg... | 5,3 [8] | - | **W*-U.... | 1,6 | - |
| **Cr*-Ag... | 16 | - | *Zn*-Bi... | 4,5 | 3,2 [5] |
| *Cu*-Bi... | 4,6 [6] | - | *Zn*-Ga... | 1,3 | 1,4 [9] |
| *Cu*-Pb... | 6,6 [6] | - | *Zn*-In... | 2,45 | 2,6 [9] |
| **Cu*-Tl... | 8,1 [6] | - | *Zn*-Pb... | 5,3 | 5,2 [10] |

Pour les 26 systèmes, la partie rectiligne de la courbe $\ln x = f(1/T)$ indique que $\overline{\Delta H}_{((A))}$ et $\overline{\Delta S}^{xs}_{((A))}$ varient peu avec $x$ dans un intervalle de concentration assez étendu, ce qui entraîne pour la courbe représentative de $\Delta H$ intégral un départ presque rectiligne du côté de l'élément B, donc une

dissymétrie caractéristique, que les courbes expérimentales connues pour neuf de ces alliages (*fig.*) présentent effectivement, avec un maximum déporté du côté de l'élément à plus haut point de fusion, qui est celui de plus petit volume atomique à l'état liquide ([11]). Dans ce cas, l'équation de Van Laar rend compte de la dissymétrie, de la position du maximum, ainsi que de la valeur de $\Delta H$ intégral :

$$(4) \qquad \Delta H = \overline{\Delta H}_{\infty} \frac{V_B x(1-x)}{x V_A + (1-x) V_B}.$$

L'accord très satisfaisant observé pour les neuf systèmes expérimentalement étudiés est justifié par leurs caractères communs : un diagramme de phases simple, sans composé défini; des cas de démixtion ou de tendance à la démixtion, rendant compte d'un écart positif à l'idéalité; des $\overline{\Delta H}_{\infty}$ positifs et relativement faibles; enfin, des volumes atomiques très différents pour les deux éléments, le moins fusible étant le plus petit. L'ensemble fait prévoir que les interactions atomiques sont dominées par le facteur de taille, et suggère d'établir une classe d' « Alliages de Van Laar », différant des solutions régulières par le seul effet de volume, et dont l'enthalpie de mélange vérifierait l'équation (4). 14 autres systèmes binaires, marqués d'un astérisque dans le tableau, présentent le même ensemble de propriétés ([8]) et peuvent donc entrer dans cette classe.

Finalement la seule connaissance de leur liquidus et des dimensions atomiques des constituants permet, dans ce cas, le choix d'un modèle d'interaction, et par suite le calcul des enthalpies de mélange, puis des activités à toutes concentrations et toutes températures, données qui ne figurent pas actuellement dans la littérature.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) O. J. Kleppa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4848-4850.

(2) ⟨ ⟩, ( ), solide, liquide pur; (( )), constituant d'un mélange liquide.

(3) M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of binary Alloys*, Mc Graw Hill, 1958.

(4) *Ag*-Na, et *Ge*-Bi, solutions régulières : $\overline{\Delta H}_{\infty}$ calculé suivant l'équation (3).

(5) O. Kubaschewski et E. L. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, Perg. Press, 1958.

(6) O. J. Kleppa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 6047-6056.

(7) P. H. Keck et J. Broder, *Phys. Rev.*, 90, n° 4, 1953, p. 521-522.

(8) Sont écartés : *Bi*-Hg et *Si*-Ga parce que l'élément le plus fusible ne possède pas le plus fort volume atomique et *W*-Pb en raison de la valeur négative de $\overline{\Delta H}_{\infty}$.

(9) O. J. Kleppa, *Acta Met.*, 6, 1958, p. 225-232.

(10) F. D. Rosenthal, G. J. Mills et F. J. Dunkerley, *Trans. A. I. M. E.*, avril 1958, p. 153-161.

(11) O. Kubaschewski et J. A. Catteral, *Thermochemical Data of Alloys*, Perg. Press, 1956.

(*École Nationale supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Grenoble.*)

CHIMIE-PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Coprécipitation d'espèces chimiques macromoléculaires. Étude du système ternaire acide polyacrylique-eau-polyvinylpyrrolidone.* Note (*) de MM. **Jean Néel** et **Bernard Sebille**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Le mélange d'une solution aqueuse d'acide polyacrylique (APA) et d'une solution aqueuse de polyvinylpyrrolidone (PVP) s'accompagne de la formation d'un précipité. La composition de celui-ci a été étudiée systématiquement en fonction des conditions de précipitation.

La précipitation mutuelle de deux composés macromoléculaires au sein d'un solvant commun est un phénomène qui a déjà été décrit par différents auteurs [1].

Les résultats que nous présentons sont relatifs au système acide polyacry-

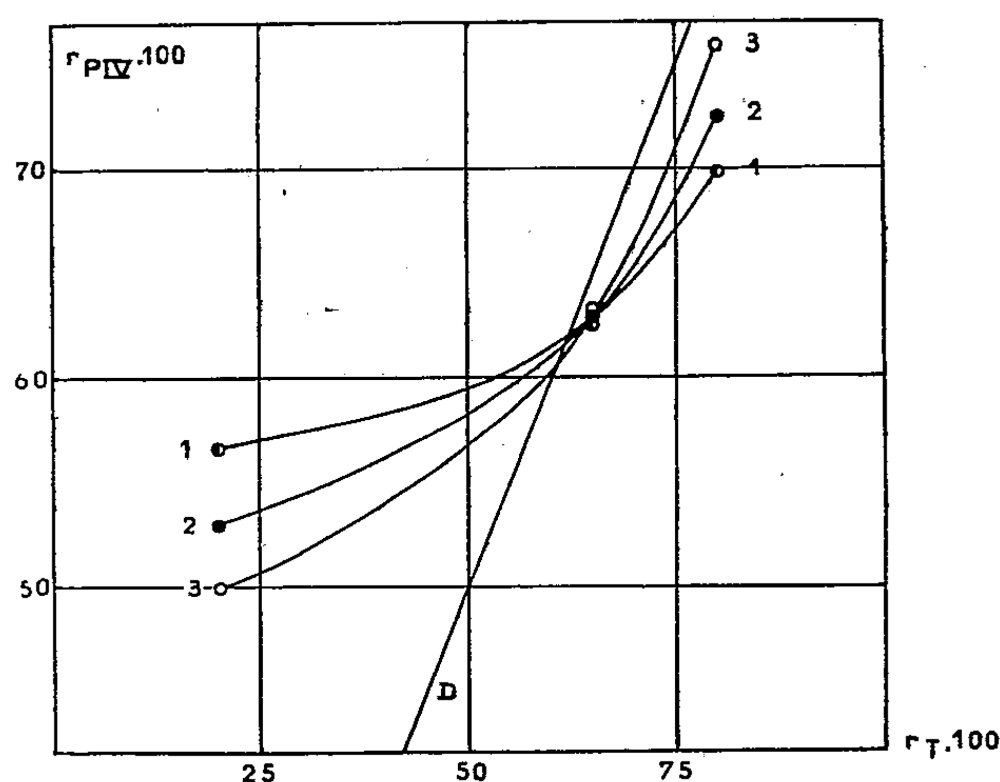



Fig. 1. — Variation de la valeur $r_{PIV}$ du rapport $r$ dans le précipité IV en fonction de la valeur $r_T$, du même rapport dans l'ensemble du système pour des équilibres obtenus en ajoutant une solution d'APA de composition initiale fixe (1,96 %) à des solutions de PVP de concentrations initiales différentes.

1. Concentration initiale de la solution de PVP : 1 %;
2. » » » » 1,5 %;
3. » » » » 2 %.

La droite D est la diagonale $r_{P\,IV} = r_T$.

lique (APA)-eau-polyvinylpyrrolidone (PVP). Les deux espèces macromoléculaires utilisées ont été obtenues par polymérisation, en l'absence de tout catalyseur, de monomères préalablement purifiés par distillation; elles ne contiennent, de ce fait, aucune impureté minérale, et le système étudié est rigoureusement ternaire.

Description qualitative du phénomène. — Lorsqu'on introduit goutte à goutte, à température ordinaire, une solution aqueuse d'acide polyacrylique de concentration voisine de 2 % (I) dans une solution

également aqueuse de polyvinylpyrrolidone de même concentration (II), il se forme au point de chute des gouttes de fins filaments blancs qui ne se redissolvent pas malgré l'agitation et qui se rassemblent au cours de l'expérience en une masse compacte (III). Il apparaît ensuite progressivement dans l'ensemble du surnageant des particules très fines (IV) qui diffusent fortement la lumière et qu'on peut ultérieurement rassembler par centrifugation. L'importance relative des précipités III et IV dépend de la masse moléculaire des échantillons utilisés.

Résultats analytiques. — Nous avons comparé systématiquement la composition des précipités à celle de l'ensemble du système (précipité + surnageant). Dans ce qui suit nous résumerons nos résultats analytiques par les valeurs du rapport $r$ défini par la relation

$$\frac{\text{Nombre de motifs monomères APA}}{\text{Nombre de motifs monomères APA} + \text{nombre de motifs monomères PVP}}$$

$r_T$, valeur de $r$ pour l'ensemble du système;
$r_{P\,III}$, valeur de $r$ dans le précipité (III);
$r_{P\,IV}$, valeur de $r$ dans le précipité (IV).

1° *Évolution du précipité en fonction de la composition du système global.* — Il a été préférentiellement tenu compte, dans cette étude, des analyses effectuées sur les précipités (IV) parce que leur formation lente nous a paru favorable à l'établissement d'un véritable équilibre physicochimique entre la phase solide et la solution surnageante.

Le tableau I rassemble les résultats obtenus en ajoutant progressivement des quantités croissantes d'une solution aqueuse d'acide polyacrylique (concentration : 1,21 g dans 100 cm³) à une solution de polyvinylpyrrolidone (concentration : 1,98 g dans 100 cm³).

Lorsque la concentration totale en acide polyacrylique est faible, le précipité est plus riche par rapport à ce constituant que l'ensemble des deux phases et que le surnageant. Le phénomène s'inverse lorsque le rapport $r_T$ devient supérieur à la valeur $(r_T)_c = 60\,\%$. Pour cette composition globale, précipité et surnageant sont caractérisés par le même rapport $r$.

| $r_T$. | $r_{P\,IV}$. | $\frac{r_{P\,IV}}{r_T}$. |
|---|---|---|
| 0,120 | 0,510 | 4,25 |
| 0,220 | 0,507 | 2,30 |
| 0,500 | 0,602 | 1,20 |
| 0,730 | 0,666 | 0,91 |
| 0,860 | 0,678 | 0,79 |

2° *Influence de la dilution.* — Des valeurs égales du rapport $r_T$ peuvent être atteintes dans des milieux plus ou moins dilués par l'eau. Des expériences analogues aux précédentes ont été faites en ajoutant une solution acrylique de composition constante (1,96 %) à des solutions de poly-

vinylpyrrolidone de concentrations initiales différentes (1, 1,5 et 2 %).

Nos résultats mettent en évidence une influence de la dilution sur les valeurs de $r_{P\,IV}$, particulièrement nette dans les régions où les rapports $r$ caractéristiques du précipité et du système total sont très différents. La figure 1 représente l'évolution de la relation $r_{P\,IV} = f(r_i)$ quand on opère avec des solutions de polyvinylpyrrolidone de concentrations initiales différentes. Pour une même valeur de $r_T$, l'écart $|r_{P\,IV} - r_T|$ augmente lorsque le milieu est plus dilué. Seul le rapport $(r_i)_c$ pour lequel $r_T$ et $r_{P\,IV}$ sont égaux, est indépendant de la dilution et apparaît de ce fait, comme une caractéristique du système étudié.

Conclusions. — En solution aqueuse suffisamment concentrée, l'acide polyacrylique et la polyvinylpyrrolidone réagissent en formant un composé insoluble. Le précipité, isolé par centrifugation, présente une composition qui varie avec le rapport des quantités de réactifs mises initialement en présence et avec la dilution. Il existe une valeur particulière $(r_i)_c = 60\ \%$ de ce rapport pour laquelle les deux phases contiennent des quantités proportionnelles des deux polymères. Pour deux échantillons macromoléculaires déterminés, cette valeur est indépendante de la dilution.

(*) Séance du 1er février 1960.

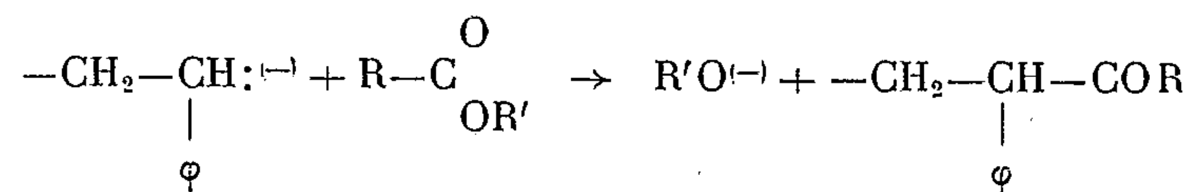
(1) H. G. Bungenberg de Jong dans H. R. Kruyt, *Colloïd Science*, 2, Elsevier Publishing Company, Inc., 1949, p. 335; A. Dobry et F. Boyer-Kawenoki, *J. Polym. Sc.*, 2, 1947, p. 90.

*(Laboratoire de Chimie macromoléculaire, École Supérieure de Physique et Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la polymérisation du méthacrylate de méthyle par voie anionique en phase homogène.* Note (*) de MM. **Paul Rempp** et **Vladimir Volkov**, présentée par M. Jacques Duclaux.

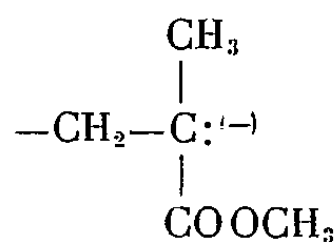
Un mécanisme possible de la désactivation spontanée du polyméthacrylate de méthyle « vivant » est présenté et discuté. Quelques expériences conduisant à des copolymères réticulés styrène-méthacrylate de méthyle sont décrites.

De nombreux travaux ont été publiés récemment sur les polymérisations de type anionique en phase homogène. Quand ces polymérisations sont effectuées en solution dans le tétrahydrofuranne, à basse température et en atmosphère inerte, elles conduisent à des polymères dotés d'extrémités carbanioniques doués de ce fait d'une activité chimique considérable et que Szwarc [1] a appelés polymères « vivants ». Aucune réaction de terminaison spontanée ne peut intervenir; mais de nombreuses substances sont susceptibles de réagir sur les extrémités carbanioniques [1], [2], les unes par cession d'un proton, tels les alcools et les acides, d'autres par addition, tels l'oxyde d'éthylène ou le gaz carbonique, d'autres enfin par action d'un groupe électrophile, tels les dérivés bromés, les chlorures d'acide. Les esters appartiennent à cette catégorie de substances et donnent la réaction [4].



qui se produit facilement et quantitativement à température ordinaire.

Le méthacrylate de méthyle est un monomère aisément polymérisable par voie anionique; pourtant Szwarc [3] a signalé que les carbanions



sont susceptibles dans certaines conditions de se désactiver spontanément. De fait il est difficile de conserver, même à basse température, du polyméthacrylate de méthyle « vivant ». Plusieurs hypothèses ont été émises sur le mécanisme possible de cette désactivation, notamment par Szwarc [3] et tout récemment par Schreiber [5]. Il nous a paru logique d'admettre que les fonctions ester du monomère et celles du polymère pouvaient être rendues responsables de la disparition des carbanions. Nous avons donc effectué plusieurs séries d'essais en vue d'examiner la réactivité de ces fonctions ester.

1. Nous avons fait réagir à température ordinaire une solution N/4

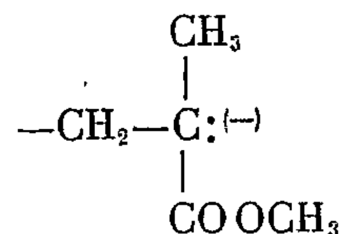
d'un oligomère « vivant » de l' α-méthylstyrène (obtenu par action, à température ordinaire, d' α-méthylstyrène en excès sur du sodium en milieu tétrahydrofuranne) sur 1 g de polyméthacrylate de méthyle de masse moléculaire élevée (800 000). Étant donné que l'oligomère est bifonctionnel et que le polyméthacrylate de méthyle est multifonctionnel en groupes esters on devait s'attendre à une réticulation. C'est ce qu'on a observé en effet, pour une addition de 3 à 4 $cm^3$ de solution d'oligomère. Simultanément la couleur rouge intense du carbanion styryl disparaît.

2. La même expérience a été répétée avec un polyméthacrylate de masse moléculaire faible (15 000). Les mêmes effets ont été observés, mais la réticulation de l'ensemble de l'échantillon n'apparaît ici que pour des quantités plus élevées de l'oligomère ajouté (20 $cm^3$ de la solution N/4 de l'oligomère « vivant »).

3. Enfin nous avons effectué une polymérisation de styrène par voie anionique, à — 75° C, en présence de polyméthacrylate de méthyle ($\overline{M}_w = 15\,000$), le nombre des carbanions en solution (12 $cm^3$ de catalyseur N/4) étant approximativement égal à la moitié du nombre des groupes esters contenus dans le polyméthacrylate (0,8 g). Tant que la solution a été maintenue à — 75° C elle est restée fluide et intensément colorée en rouge. Mais dès que le bain de refroidissement a été éloigné la viscosité de la solution a augmenté progressivement, cependant que l'intensité de la coloration rouge diminuait. Finalement il y a eu prise en masse du gel réticulé et disparition totale de la coloration. Le polymère obtenu était insoluble dans tous les solvants usuels.

Ces trois séries d'essais nous semblent démontrer que les fonctions ester du polyméthacrylate de méthyle sont susceptibles de réagir sur les carbanions styryle selon le schéma indiqué plus haut, et ce même à des températures relativement basses. C'est également la conclusion à laquelle est arrivé Schreiber ([5]), bien qu'il ne soit pas parvenu à obtenir de réticulation dans les expériences, analogues aux nôtres, qu'il décrit.

Remarquons cependant que le carbanion méthacrylate de méthyle




est plus stable que l'ion styryle $-CH_2\underset{\varphi}{CH}:^{(-)}$ donc moins susceptible de réagir que ce dernier, ainsi que divers essais nous l'ont démontré. Par contre il nous semble que la réactivité de la fonction ester du méthacrylate de méthyle monomère soit supérieure à celle du polymère, face à un même carbanion ([6]). Aussi ne pouvons-nous pas affirmer que la désactivation spontanée du polyméthacrylate de méthyle « vivant » se déroule selon le

même schéma que les réactions décrites plus haut. Il n'en est pas moins vrai que les fonctions ester, tant celles du monomère que celles du polymère, sont autant de centres réactifs face aux carbanions portés par les extrémités de la chaîne. D'autres essais sont en cours qui nous permettront peut-être de préciser ces points.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) M. Szwarc, *Nature*, 178, 1956, p. 1168.

(2) P. Rempp et M. H. Loucheux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 1497.

(3) M. Szwarc et A. Rembaum, *J. Pol. Science*, 22, 1956, p. 189.

(4) P. Rempp et W. H. Stockmayer, *J. Amer. Chem. Soc.* (sous presse).

(5) M. Schreiber, *Makromolekulare Chemie*, 36, 1959, p. 86.

(6) Ces essais sont encore en cours et feront l'objet d'une prochaine publication.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Solubilité dans les solvants mixtes. Relation entre courbe de solubilité et corps de fond.* Note (*) de M. **Joseph Heubel** et Mlle **Denise Coupé**, présentée par M. Louis Hackspill.

Isothermes de solubilité $NaHCO_2—HCO_2H—H_2O$ et $NaCH_3CO_2—CH_3CO_2H—H_2O$ à 20°. Le logarithme de la concentration exprimée en moles pour 100 moles de solvant varie linéairement avec la fraction molaire des constituants du solvant, dans tout l'intervalle de concentrations où la solution saturée est en équilibre avec un corps de fond donné. La pente des droites varie quand le corps de fond change.

La solubilité des électrolytes dans les solvants mixtes a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. Il semble cependant que Åkerlöf et ses collaborateurs aient été les premiers à établir une relation linéaire entre le logarithme de la solubilité et la fraction molaire des constituants du solvant, en utilisant des mixtes eau-méthanol et eau-éthanol pour des cas où le corps de fond n'était pas solvaté ([1]). Depuis, un certain nombre d'auteurs ont proposé des formules pour traduire ce fait expérimental qui semble se confirmer pour des couples solvants très variés ([2]), ([3]), ([4]).

Nous avons essayé de voir dans quelle mesure une telle relation restait valable, dans le cas où la composition du corps de fond en équilibre avec la solution saturée ne reste pas la même dans l'intervalle de concentrations envisagé.

Pour cette raison nous avons choisi les systèmes $NaHCO_2—HCO_2H—H_2O$ et $NaCH_3CO_2—CH_3CO_2H—H_2O$ qui font apparaître chacun trois solvates différents.

Les mesures ont été faites à $20° \pm 0°,1$ suivant la méthode classique : agitation du mixte solvant-électrolyte jusqu'à constance de densité, prélèvement par pipette densimétrique et dosage de la solution; puis prélèvement du solide et utilisation de la méthode des restes. Le dosage des formiates et acétates est fait par pesée de chlorure après deux évaporations en présence d'un grand excès de HCl, puis calcination. L'acidité est dosée par une solution de soude N/5. Les résultats — solution et corps de fond — rapportés à 100 g de total sont rassemblés dans les tableaux I et II.

Nous avons calculé ensuite la solubilité en molécules de sel pour 100 mol de solvant. Le logarithme népérien de cette valeur figure dans la dernière colonne du tableau. La fraction molaire de l'acide dans le solvant (en moles pour 100 moles de solvant) est indiquée dans l'avant-dernière colonne.

Les courbes obtenues (*fig.* 1) sont des droites dans tout l'intervalle de concentrations correspondant aux équilibres avec un même corps de fond y compris dans les cas où les équilibres sont métastables (lignes pointillées). Les changements de pente se produisent aux points de double saturation. Il faut remarquer cependant que cette règle n'est pas absolument vérifiée

TABLEAU I.

*Système* $NaCO_2H—HCO_2H—H_2O$.

| Essai. | Solution (g pour 100 g). $HCO_2Na$. | $HCO_2H$. | Corps de fond (g pour 100 g). $HCO_2Na$. | $HCO_2H$. | Phase solide. | Moles $HCO_2H$ pour 100 moles solvant. | $Log_e$ moles $HCO_2Na$ pour 100 moles solvant. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1... | 45,25 | 0 | - | - | $HCO_2Na$, $2H_2O$ | 0 | 3,08$_5$ |
| 2... | 45,70 | 3,31 | - | - | » | 2,54 | 3,14 |
| 3... | 46,14 | 6,28 | 64,40 | 1,04 | » | 4,91 | 3,19$_4$ |
| 4*.. | 46,90 | 8,92 | 63,63 | 4,33 | » + $3HCO_2Na$, $HCO_2H$ | 7,32 | 3,26$_1$ |
| 5... | 45,38 | 12,76 | - | - | $3HCO_2Na$, $HCO_2H$ | 10,69 | 3,24$_3$ |
| 6... | 42,38 | 20,78 | 67,86 | 19,35 | » | 18,09 | 3,21$_6$ |
| 7... | 41,19 | 26,58 | - | - | » | 24,35 | 3,23$_7$ |
| 8... | 40,11 | 34,66 | 67,58 | 23,70 | » | 34,96 | 3,30$_9$ |
| 10*.. | 39,10 | 39,77 | 65,53 | 30,04 | » + $HCO_2Na$, $HCO_2H$ | 42,41 | 3,33$_8$ |
| 11... | 38,91 | 41,85 | 65,24 | 27,46 | $3HCO_2Na$, $HCO_2H$ métastable | 46,00 | 3,36$_3$ |
| 12... | 35,30 | 50,80 | 55,09 | 42,08 | $HCO_2Na$, $HCO_2H$ | 58,83 | 3,31$_9$ |
| 13... | 32,77 | 60,16 | 53,33 | 45,33 | » | 76,92 | 3,34$_3$ |
| 14... | 31,37 | 65,66 | - | - | » | 89,63 | 3,36$_5$ |

TABLEAU II.

*Système* $NaCH_3CO_2—CH_3CO_2H—H_2O$.

| Essai. | Solution (g pour 100 g). $CH_3CO_2Na$. | $CH_3CO_2H$. | Corps de fond (g pour 100 g). $CH_3CO_2Na$. | $CH_3CO_2H$. | Phase solide. | Moles $CH_3CO_2H$ pour 100 moles solvant. | $Log_e$ moles $CH_3CO_2Na$ pour 100 moles solvant. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1... | 31,97 | 0 | - | - | $CH_3CO_2Na$, $3H_2O$ | 0 | 2,33 |
| 2... | 31,42 | 12,78 | 57,10 | 1,33 | » | 6,43 | 2,44$_7$ |
| 3... | 31,36 | 27,79 | 58,38 | 1,16 | » métastable | 16,95 | 2,63$_8$ |
| 4*.. | 31,18 | 16,83 | 54,35 | 25,85 | $CH_3CO_2Na$, $3H_2O$ + $CH_3CO_2Na$, $CH_3CO_2H$ | 8,85 | 2,48$_4$ |
| 5... | 27,39 | 29,38 | 54,16 | 40,59 | $CH_3CO_2Na$, $CH_3CO_2H$ | 16,94 | 2,44$_7$ |
| 6... | 25,32 | 37,67 | 54,29 | 41,72 | » | 23,4 | 2,44$_2$ |
| 7... | 23,71 | 46,46 | - | - | » | 31,85 | 2,47$_4$ |
| 8*.. | 22,91 | 50,95 | 43,40 | 53,12 | » + $CH_3CO_2Na$, $2CH_3CO_2H$ | 36,95 | 2,49$_9$ |
| 9... | 19,88 | 58,81 | 37,08 | 59,07 | » | 45,3 | 2,41$_6$ |
| 10... | 16,61 | 68,34 | 35,54 | 60,85 | » | 57,7 | 2,32$_8$ |
| 11... | 13,22 | 78,19 | 37,74 | 62,11 | » | 73,21 | 2,20$_2$ |
| 12... | 8,64 | 91,25 | 36,44 | 63,10 | » | 99,68 | 1,93$_2$ |

pour la deuxième branche de chacune des courbes ($b$ et $b'$), au voisinage du point de double saturation hydrate-premier solvate acide (D—D′). Cet écart n'est pas fortuit; il semble se présenter chaque fois que le domaine d'existence du solvate acide s'étend suffisamment dans la région des

mixtes riches en eau. Avec l'acétate de potassium, dont le solvate acide est stable dans les mixtes très riches en eau, cet écart s'amplifie notablement. Nous nous proposons de revenir sur ce point ultérieurement. Les branches *b* et *b'* doivent être, en réalité, légèrement incurvées. C'est la raison pour laquelle nous n'avons tracé les droites que partiellement dans cette région. A titre de comparaison nous avons reporté sur la même figure quelques résultats que nous avons obtenus pour KCl (acide acétique-

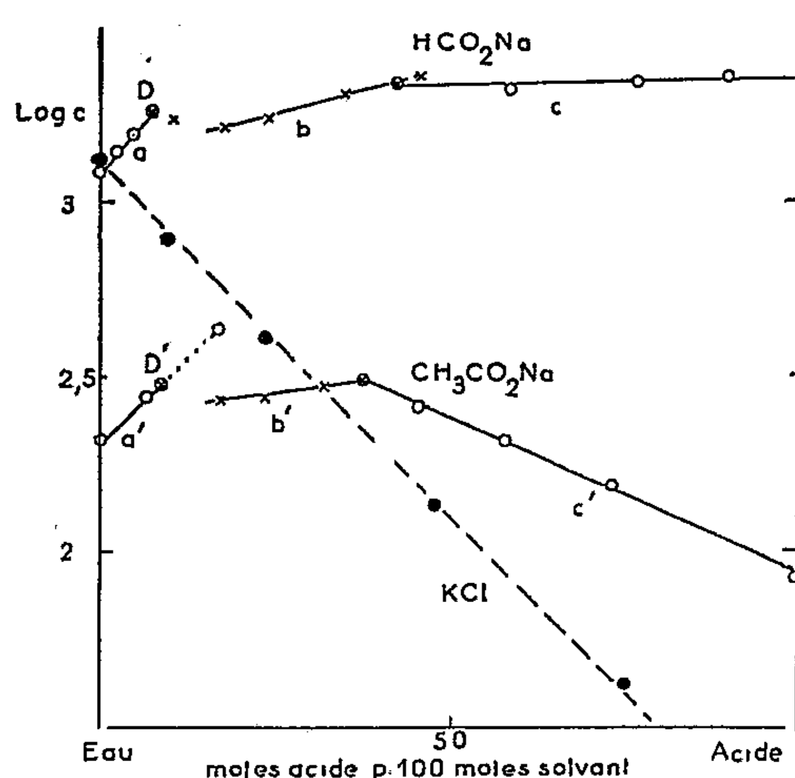



Fig. 1.

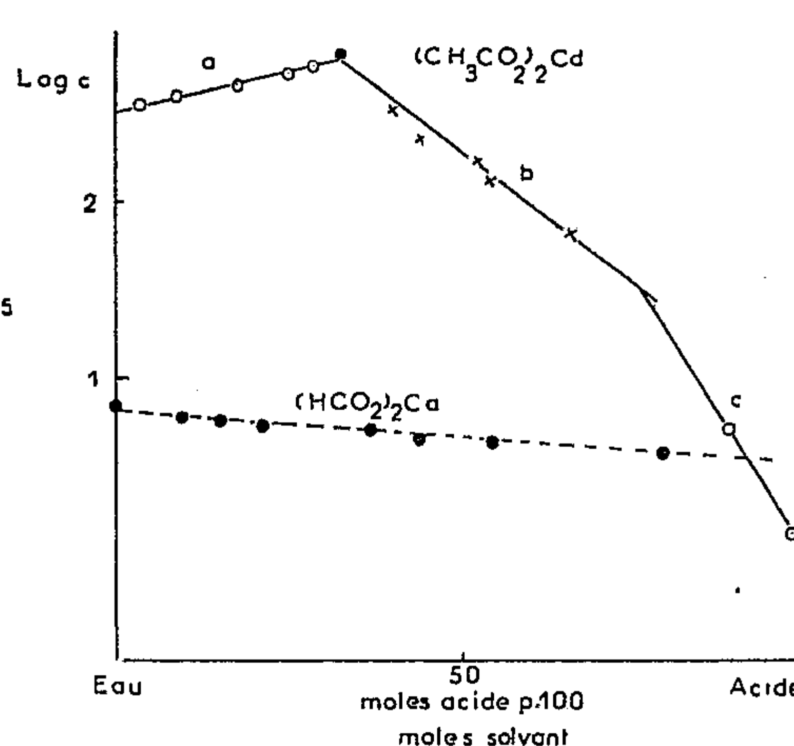



Fig. 2.

eau), qui ne donne pas de solvate dans ce système. Les ordonnées figurant à droite correspondent à cette courbe. Enfin, nous avons recalculé un certain nombre de données bibliographiques et reporté sur la figure 2 les résultats de Cagle et Votsburgh ([5]) pour le système acétate de cadmium, acide acétique, eau et ceux de Dunn et Philip ([6]) pour le système formiate de calcium, acide formique, eau. Dans le premier cas les trois tronçons de droite correspondent aux trois solvates signalés, dans le deuxième cas, la phase solide est le sel non solvaté dans tout l'intervalle des mesures.

Il semble, d'après ces résultats, qu'il existe, dans les systèmes envisagés une relation étroite entre la solvatation des ions et la constitution des corps de fond.

(*) Séance du 1er février 1960.

([1]) G. Akerlöf et H. E. Turck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1746-1750.
([2]) J. E. Ricci et G. I. Nesse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2305-2311.
([3]) L. I. Krishtalik, *Izvest. Sektora Fiz. Khim. Anal. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 20, 1950, p. 376, d'après C. A. 48.7993 g.
([4]) A. B. Zdanovskii, *Trudy Vsesoyuz Nauch-Issledovatel Inst. Galurgii*, 21, 1949, p. 26, d'après C. A. 46.9934 a.
([5]) W. C. Cagle et W. C. Votsburgh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 414.
([6]) L. J. Dunn et J. C. Philip, *J. Amer. Chem. Soc.* (Lond.), 1934, p. 658.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude spectrophotométrique des complexes de la murexide avec les sels des métaux alcalino-terreux et de magnésium.* Note (*)
de Mme **Hélène Feschotte-Ostertag**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude spectrophotométrique des complexes de la murexide avec les ions alcalino-terreux et magnésium a permis de mesurer les constantes d'équilibre de ces complexes et de préciser les conditions les plus favorables pour le dosage du calcium ou du strontium en présence d'un fort excès de magnésium.

G. Schwarzenbach et H. Gysling [1] ont montré que la murexide (sel d'ammonium de l'acide purpuréique) subit en présence d'ions $Ca^{2+}$ un changement de couleur suivant un mécanisme analogue à celui des indicateurs d'acidité en présence des ions $H^+$. Cette propriété, utilisée en volumétrie du calcium par le complexon III, permet de déceler par un virage de la murexide du rouge au bleu violet la disparition de $Ca^{2+}$ au-delà d'un seuil correspondant à $10^{-5}$ at-g/l en milieu alcalin. La zone de virage se déplace avec le pH : en milieu neutre ou faiblement acide, la murexide vire du jaune au rouge violet dès que $[Ca^{+2}]$ est inférieure à $10^{-2,6}$ ou $p\,Ca < 2,6$.

Dans deux Communications précédentes [2], [3], nous avons signalé la possibilité de mettre à profit ce changement de teinte pour doser par colorimétrie de faibles quantités de calcium. Ces essais effectués en milieu neutre avec un colorimètre Lange muni d'un filtre jaune, ont été repris et adaptés au milieu alcalin, où la réaction est plus sensible, par M. B. Williams et J. H. Moser [4]. Ces auteurs, disposant d'un spectrophotomètre Beckman B, ont cependant remarqué qu'à pH 11,3, les mesures devaient être effectuées rapidement, car le réactif se décompose.

Nous nous proposons de montrer qu'en milieu neutre, le calcium et le strontium peuvent être dosés avec une sensibilité moindre qui est cependant compensée par une bonne stabilité des mesures dans le temps et par la possibilité d'opérer en présence de fortes concentrations en sels tels que ceux de magnésium qui s'hydrolysent en milieu alcalin. L'intérêt de tels dosages résulte de l'étude comparative des constantes d'équilibre de la réaction générale



$$Me^{2+} + \text{murexide} \rightleftharpoons \text{complexe},$$

avec

$$\frac{[\text{complexe}]}{[Me^{2+}][\text{murexide}]} = K = \frac{1}{[Me^{2+}]}\,\frac{\alpha}{(1-\alpha)},$$

où $Me^{2+}$ représente les ions $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$ et $Mg^{2+}$ et $\alpha$ la fraction de murexide combinée à l'équilibre. Lorsque la concentration de $Me^{2+}$ est suffisamment élevée, cette fraction $\alpha$ tend vers l'unité et le spectre du complexe ainsi obtenu est donné pour chaque ion sur la figure 1. L'appareil

utilisé était le spectrophotomètre Jean et Constant. La courbe donnée par le complexe de $Sr^{2+}$, intermédiaire entre celle de $Ca^{2+}$ et $Ba^{2+}$, n'a pas été reproduite pour simplification. Quand la formation du complexe n'est pas totale, la courbe spectrale se situe entre celle du complexe et celle du réactif murexide.

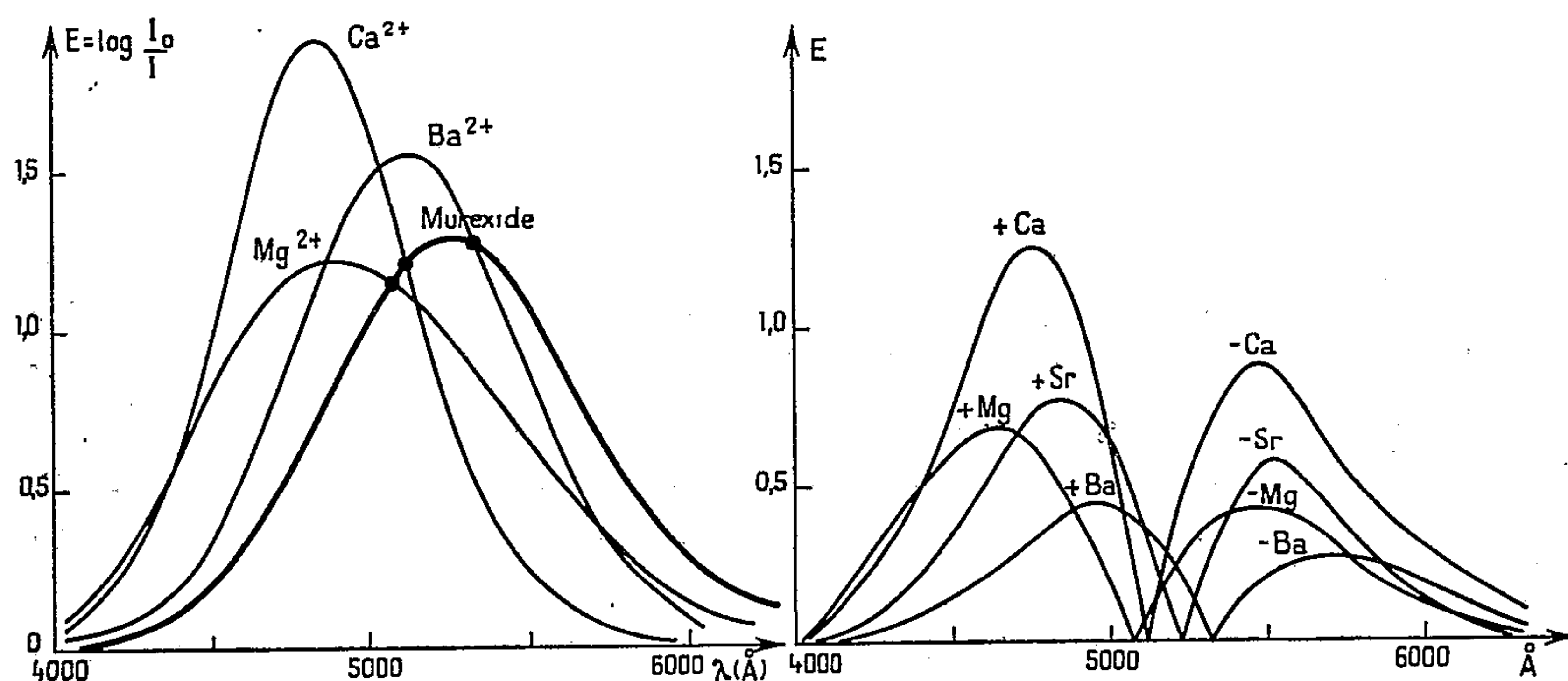



Fig. 1. Fig. 2.

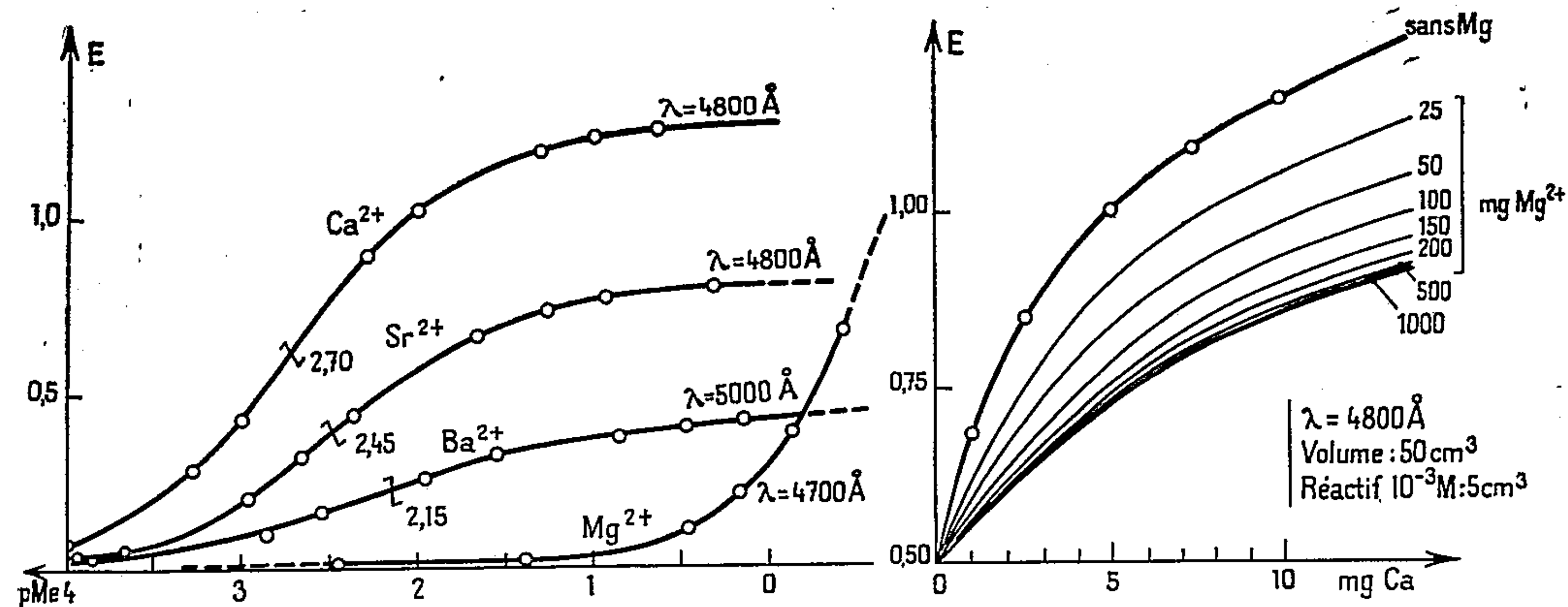



Fig. 3. Fig. 4.

La figure 2 déduite de la figure 1 en retranchant algébriquement l'extinction due à la murexide seule, montre que la sensibilité du dosage en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente passe par deux maximums : l'un à gauche du point isobestique (sensibilité nulle) correspond à un accroissement de l'extinction du réactif en présence de $Me^{2+}$, l'autre à droite à une diminution de celle-ci.

La mesure de l'extinction de solutions contenant 1,3 mg de murexide dans 50 ml en présence de concentrations croissantes en ion $Me^{2+}$ fournit, à la longueur d'onde optimale précédemment choisie, les courbes de la figure 3 pour laquelle les concentrations atomiques sont portées en $p$ Me (échelle logarithmique). Connaissant l'extinction $E_c$ des complexes ($\alpha = 1$), on

en déduit immédiatement la valeur de la constante d'équilibre K correspondante en utilisant la relation (1) avec $\alpha = 0{,}5$ et $E_K = E_c/2$.

On trouve pour valeur de K : 500 ($Ca^{2+}$), 280 ($Sr^{2+}$) et 138 ($Ba^{2+}$). Par contre, même en solution saturée de nitrate, la formation du complexe de la murexide avec le magnésium n'est pas complète et il résulte de la courbe correspondante que cette constante d'équilibre est bien inférieure à l'unité (K = 0,3 à 0,5). Dans ces conditions, si les ions alcalino-terreux se gênent mutuellement dans le dosage de l'un d'eux, il est à prévoir que le magnésium ne doit pas interférer par sa réaction sur la murexide jusqu'à des concentrations élevées, de l'ordre de 0,1 at-g/l.

Les courbes d'étalonnage (*fig.* 4) du calcium en présence de concentrations en magnésium montrent pourtant qu'il n'en est rien et que la connaissance des constantes K de formation des complexes avec la murexide, si elle renseigne utilement sur le domaine de concentration où se fait le virage, ne suffit pas pour prévoir les interférences.

On observe en effet une chute importante de la sensibilité jusqu'à des teneurs en magnésium de 150 à 200 mg par essai de volume 50 ml; au-delà se manifeste cet effet de concentration indifférente qui n'est pas particulier aux sels de magnésium et que nous avons déjà signalé ([2]), ([3]) pour d'autres ions. L'intérêt de ce phénomène réside dans le fait que, cette concentration indifférente étant atteinte avec un sel de magnésium, comme ici, l'addition d'un autre sel (K Cl, $Na\,NO_3$ par exemple) qui seul aurait également diminué la sensibilité initiale du dosage, ne cause plus aucune modification de celle-ci.

On conçoit dès lors l'intérêt d'un tel phénomène qui permet de doser le calcium en quantités de l'ordre de quelques milligrammes dans une masse saline relativement concentrée. Il importe de remarquer que l'interférence d'un élément étranger dans un dosage spectrophotométrique donné peut se manifester, soit par une réaction analogue (ici $Ba^{2+}$ et $Sr^{2+}$ donnent la même réaction que $Ca^{2+}$; $Mg^{2+}$ ne gêne pas), soit par une diminution plus ou moins importante de la sensibilité par interférence négative, ce qui est ici le cas pour $Mg^{+2}$. On peut toutefois tirer parti de ce mode d'interférence parce qu'il tend vers une limite quand la concentration de l'ion étranger s'accroît, ce qui est très souvent le cas dans les problèmes posés à l'analyse pratique.

(*) Séance du 1er février 1960.

([1]) G. SCHWARZENBACH et H. GYSLING, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 1314.

([2]) H. OSTERTAG et E. RINCK, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1304.

([3]) H. OSTERTAG et E. RINCK, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 629.

([4]) M. B. WILLIAMS et J. H. MOSER, *Anal. Chem.*, 25, 1953, p. 1414.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de dérivés de substitution du molybdène et du tungstène hexacarbonyle par des molécules à phosphore trivalent.* Note (*) de MM. **René Poilblanc** et **Michaël Bigorgne**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'utilisation de la spectrographie infrarouge a permis de mettre en évidence une douzaine de nouveaux dérivés substitués des molybdène et tungstène carbonyles par des molécules à phosphore trivalent. On a pu isoler les dérivés monosubstitués et les dérivés disubstitués cis et trans obtenus avec la triéthylphosphine.

La synthèse par voie indirecte de dérivés de substitution des hexacarbonyles $M(CO)_6$ (avec M = Cr, Mo) par la triphénylphosphine a été réalisée au cours des dernières années ([1]), ([2]), ([3]). Nous avons tenté d'obtenir des dérivés analogues avec un certain nombre de molécules se liant par le phosphore trivalent.

Les essais effectués dans ce but nous ont permis de mettre en évidence l'existence de dérivés mono-, di- et trisubstitués des molybdène et tungstène carbonyles par les triphényl- et triéthylphosphines. Cette Note relate principalement les résultats obtenus avec la triéthylphosphine et le molybdène carbonyle.

Pour obtenir ces dérivés, on met en présence le molybdène carbonyle et la phosphine liquide à température constante. L'appareillage permet de mesurer, avec une précision suffisante, le volume d'oxyde de carbone libéré. Les recristallisations et filtrations sont faites, dans le tube à réaction, à l'abri de l'air. Dans le cas des réactions isothermes de substitution par la triéthylphosphine les courbes de dégagement d'oxyde de carbone présentent, suivant la température, un ou deux paliers correspondant respectivement au départ de un, puis de deux groupements CO par molécule de molybdène carbonyle. Les réactions ont été suivies par spectrographie infrarouge au moyen de l'appareil double faisceau Perkin Elmer modèle 21.

*Monosubstitution.* — A une température comprise entre 70 et 75° C, on observe pratiquement la substitution d'un seul groupement CO. La séparation du dérivé monosubstitué peut s'effectuer, soit par cristallisation fractionnée dans le pentane vers — 50° C, soit par distillation fractionnée : le monosubstitué distille vers 110° C sous une pression d'environ $5.10^{-4}$ mm Hg. Le produit liquide à la température ordinaire a été soumis à l'analyse et correspond à la formule $Mo(CO)_5P(C_2H_5)_3$. Calculé %, P 8,75; C 37,3; H 4,23; trouvé %, P 8,85; C 38,14; H 4,53.

Les purifications successives permettent difficilement la séparation totale du monosubstitué de l'excès de phosphine, du métal carbonyle et des disubstitués présents en petite quantité.

Le monosubstitué en solution dans le cétane présente, sur les spectres

pris avec prisme de NaCl deux maximums d'absorption dans la région des vibrations d'extension C—O (2 064 et 1942 $cm^{-1}$). Ce résultat semble être confirmé par l'étude des dérivés monosubstitués obtenus avec le triéthylphosphite, la triphénylphosphine et même le trichlorure de phosphore et l'éthyldichlorophosphite. Toutefois, en supposant une structure octaédrique et en assimilant $P(C_2H_5)_3$ à une masse ponctuelle (L), la molécule $Mo(CO)_5L$ qui possède la symétrie $\mathcal{C}_{4v}$ devrait présenter trois bandes de vibrations d'extension C—O actives en infrarouge. L'utilisation du prisme de fluorure de calcium permet de mettre en évidence le dédoublement en deux composantes de la bande de plus forte intensité du triéthylphosphine pentacarbonyle molybdène et du triéthylphosphine pentacarbonyle tungstène également isolé.

*Disubstitution.* — A 125° C on dépasse sans palier le premier stade et l'on obtient un dégagement de 2 CO par molécule de carbonyle. Par refroidissement dans le pentane on obtient des cristaux jaune pâle. On peut également séparer un solide jaune par distillation fractionnée sous vide. Ce produit stable à l'air a été soumis à l'analyse; on peut lui attribuer la formule $Mo(CO)_4[P(C_2H_5)_3]_2$. Il est soluble dans les solvants organiques. En fait, on peut obtenir à partir de celui-ci deux formes cristallines distinctes, une blanche et une jaune qui fondent respectivement à 73 et 58° C. La microanalyse de ces cristaux conduit également à la formule $Mo(CO)_4[P(C_2H_5)_3]_2$. Calculé %, P 13,96; C 43,24; H 6,75; trouvé %, forme blanche : P 14,30; C 43,36; H 6,76; forme jaune : P 14,01; C 43,03; H 6,77.

Ces deux formes séparées sont les deux isomères géométriques cis et trans. En effet, on peut prévoir pour la molécule octaédrique $Mo(CO)_4L_2$ trans de symétrie $\mathcal{D}_{4h}$ une seule fréquence fondamentale de vibration d'extension C—O active en infrarouge et pour la molécule cis de symétrie $\mathcal{C}_{2v}$ quatre fréquences fondamentales. Ce sont bien ces nombres de bandes qu'on relève sur les spectres des deux isomères.

| | $Mo(CO)_4[P(C_6H_5)_3]_2$ dans le tétrachlorure de carbone. | $Mo(CO)_4[P(C_2H_5)_3]_2$ dans le cétane. | $W(CO)_4[P(C_2H_5)_3]_2$ dans le cétane. |
|---|---|---|---|
| Trans | 1 902 ± 2 $cm^{-1}$ | 1 887 ± 2 $cm^{-1}$ | 1 881 ± 1 $cm^{-1}$ |
| Cis | 2 020 ± 3 » | 2 014 ± 2 » | 2 007 ± 3 » |
| | 1 926 ± 2 » | 1 915 ± 1 » | 1 907 ± 2 » |
| | 1 908 ± 2 » | 1 900,5 ± 1 » | 1 890 ± 2 » |
| | 1 893 ± 3 » | 1 890 ± 1 » | 1 887 ± 2 » |

Les bis-(triéthylphosphine) tétracarbonyle tungstène cis et trans sont obtenus par la même méthode. D'autre part, l'existence des bis-(triphénylphosphine)tétracarbonyle molybdène cis et trans a été établie. Le dérivé trans obtenu par réaction en solution dans le benzène fond vers 210°

en se décomposant. L'analyse conduit à la formule Mo $(CO)_4 [P(C_6H_5)_3]_2$. Calculé %, P 8,56; C 65,50; H 4,10; trouvé %, P 8,47; C 65,20; H 4,31.

Nous avons éprouvé certaines difficultés à obtenir les deux isomères purs. En effet, ils s'isomérisent facilement en solution et à l'état liquide. Pratiquement, la séparation a été effectuée par précipitation, au moyen du pentane, du composé cis à partir du mélange liquide surfondu cis-trans. L'équilibre d'isomérisation des bis-(triéthylphosphine) tétracarbonyle molybdène a été étudié par spectrographie infrarouge : on obtient des mélanges identiques en partant du dérivé cis ou du dérivé trans dans le cétane maintenu à 45° C durant quatre jours. En suivant la concentration du composé cis par la mesure de l'intensité des bandes de fréquence 2 014 et 1915 $cm^{-1}$ on a pu montrer qu'à 45° le mélange contient environ 80 % de trans à l'équilibre.

*Trisubstitution.* — Il est possible de dépasser le stade de dégagement de deux CO par molécule de molybdène carbonyle. Toutefois, avec la triéthylphosphine, on n'a jamais observé le palier de trisubstitution. Celui-ci a été atteint dans les réactions avec le triéthylphosphite et a permis d'isoler un trisubstitué solide Mo $(CO)_3 [P(OC_2H_5)_3]_3$. Calculé %, C 37,17; P 13,57; H 6,64; trouvé %, C 36,52; P 14,38; H 6,65. Le spectre infrarouge de ce dérivé, observé, avec prisme de NaCl présente deux bandes dans la région des vibrations d'extension C—O (1 882 $\pm$ 2 $cm^{-1}$; 1 988 $\pm$ 2 $cm^{-1}$). Pour un dégagement d'oxyde de carbone supérieur à celui de la disubstitution deux nouvelles bandes apparaissent également dans les spectres des mélanges obtenus avec la triéthylphosphine (1845 $\pm$ 2 $cm^{-1}$; 1936 $\pm$ 2 $cm^{-1}$). Ceci permet de présumer l'existence d'un tris-(triéthylphosphine)tricarbonyle molybdène. L'étude est actuellement poursuivie dans le sens de substitutions plus poussées.

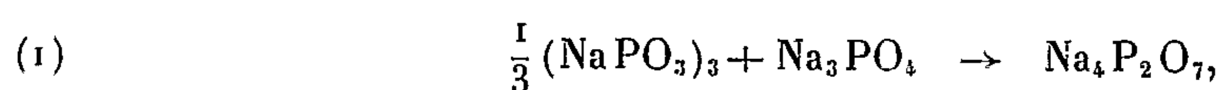
(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) W. Hieber, W. Abeck et H. K. Platzer, *Z. anorg. allg. chem.*, 280, 1955, p. 252.
(2) H. Behrens et W. Kleck, *Z. anorg. allg. chem.*, 292, 1957, p. 151.
(3) W. Hieber, K. Englert et K. Rieger, *Z. anorg. allg. chem.*, 300, 1959, p. 295.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
*E. N. S. C. P.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réaction en phase solide entre le tripolyphosphate de sodium et le phosphate trisodique anhydre.* Note (*) de MM. **Maurice Porthault** et **Jean-Claude Merlin**, présentée par M. Georges Chaudron.

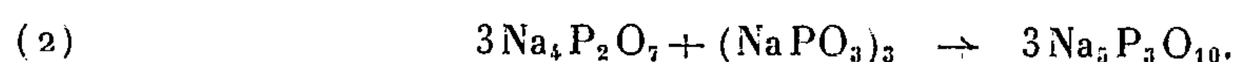
Dans une précédente étude [1] sur la réaction en phase solide entre le trimétaphosphate de sodium et l'orthophosphate trisodique conduisant à du pyrophosphate tétrasodique suivant le schéma



$$(1)\qquad \frac{1}{3}(NaPO_3)_3 + Na_3PO_4 \rightarrow Na_4P_2O_7,$$

nous avons constaté qu'à partir d'une certaine température il pouvait se produire des réactions secondaires en faibles proportions :

1° Réaction du pyrophosphate sur le trimétaphosphate restant suivant :



$$(2)\qquad 3Na_4P_2O_7 + (NaPO_3)_3 \rightarrow 3Na_5P_3O_{10}.$$

2° Le tripolyphosphate qui apparaît ainsi peut s'éliminer à son tour en réagissant sur le phosphate trisodique non encore transformé en donnant du pyrophosphate tétrasodique. Nous donnons dans cette Note les résultats obtenus par l'étude de cette deuxième réaction.

Le tripolyphosphate utilisé était du tripolyphosphate commercial recristallisé deux fois. Le produit, recristallisé, était déshydraté par chauffage. Le sel ainsi purifié contient toujours un peu de pyrophosphate (3 % d'après les déterminations potentiométriques), car le départ de la dernière molécule d'eau de l'hexahydrate $Na_5P_3O_{10}$, $6H_2O$ entraîne toujours une légère hydrolyse du tripolyphosphate en pyrophosphate [2].

Cette impureté est nettement mise en évidence par chromatographie sur papier, mais elle n'apparaît pas par les mesures cryoscopiques effectuées dans un eutectique $Na_2SO_4$, $KNO_3$ selon la méthode de R. Paris et M. Lemaire [3].

Le phosphate trisodique anhydre a été obtenu comme dans l'étude de la réaction (1) par traitement à 800° C d'un mélange en quantité stœchiométrique de $Na_4P_2O_7$ et $Na_2CO_3$.

Pour obtenir un mélange réactionnel bien homogène nous laissons 24 h au broyeur à boulets un mélange de tripolyphosphate et d'orthophosphate trisodique en quantité correspondant à la réaction



$$(3)\qquad Na_5P_3O_{10} + Na_3PO_4 \rightarrow 2Na_4P_2O_7.$$

Le mélange broyé est réparti dans différents creusets placés dans un four maintenu à température constante au moyen d'un régulateur.

Chaque creuset est retiré après un temps variable, ce qui nous permet de faire des prélèvements sans modifier la température du mélange restant en cours de réaction.

Nous avons exécuté trois séries d'essais, une à 260°, une seconde à 420° et la troisième à 560°.

Nous analysons chaque prise d'essai par chromatographie sur papier et par potentiométrie.

Pour l'étude faite à 420 et 560°, le simple dosage potentiométrique montre nettement la présence de pyrophosphate qui se traduit sur la courbe potentiométrique par l'apparition d'un point d'inflexion correspondant à la troisième acidité de l'acide pyrophosphorique. La présence de $Na_4P_2O_7$ est confirmée par les chromatogrammes qui présentent à l'emplacement du pyrophosphate une tache de plus en plus importante en fonction du temps.

A 560° C, la réaction est assez rapide. Après 14 h, on ne trouve que le pyrophosphate formé; ceci est confirmé par dosage potentiométrique et par chromatographie.

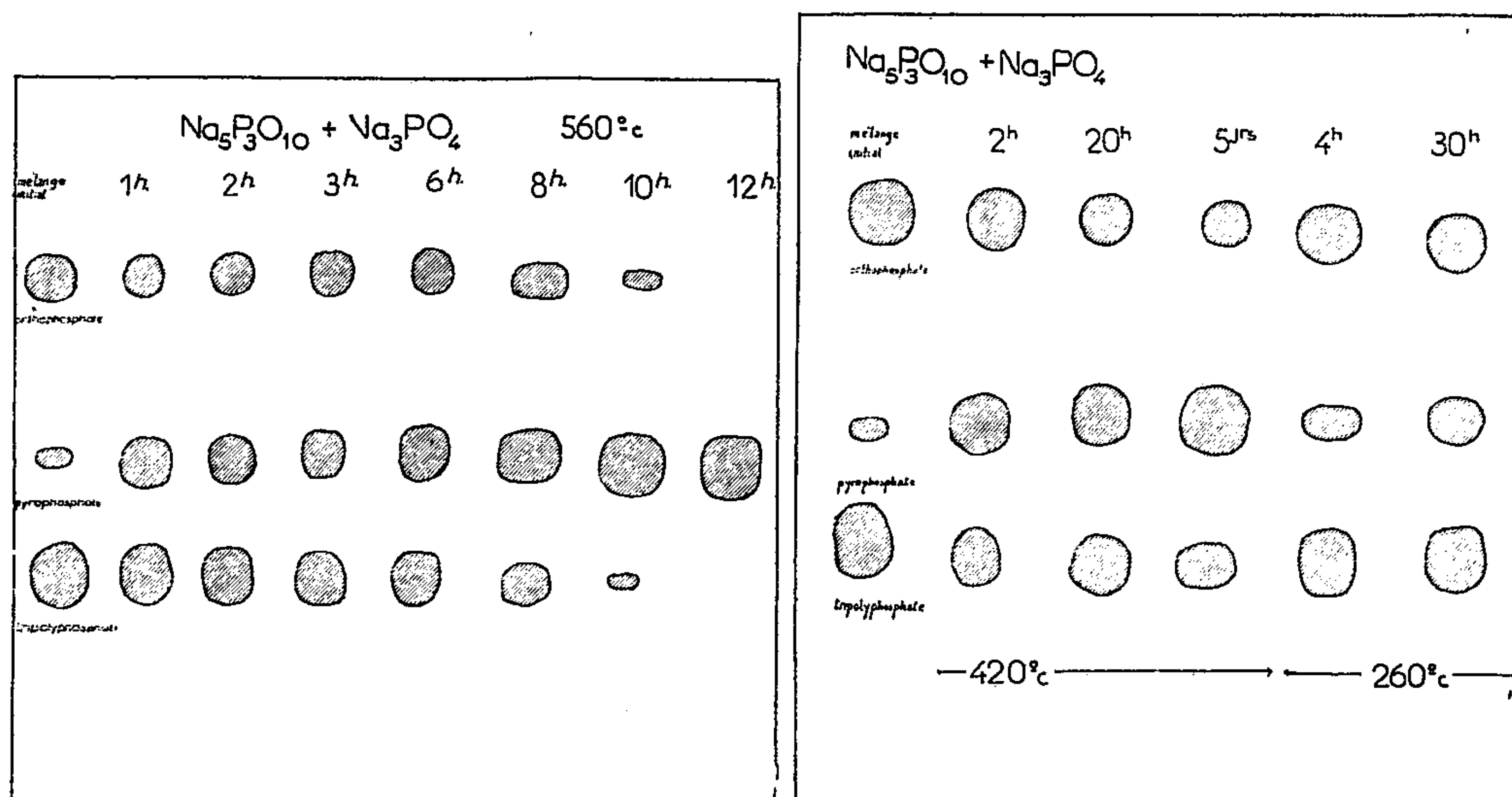



Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Reproduction des chromatogrammes des produits de la réaction du tripolyphosphate de sodium avec le phosphate trisodique à 560, 420 et 260° C.

A 420° C, la réaction se produit plus lentement. Après 48 h, il reste encore du tripolyphosphate et de l'orthophosphate à côté du pyrophosphate formé.

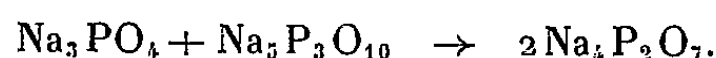
A 260° C, la réaction est très lente et, même après 48 h, 25 % de tripolyphosphate seulement sont transformés en pyrophosphate.

La figure 1, reproduction des chromatogrammes obtenus sur les différentes prises d'essai du mélange maintenu à 560° C, montre qu'à cette température la réaction est rapide et complète en 12 h.

La figure 2 représente certains chromatogrammes qui nous ont permis de suivre la réaction aux températures de 420 et 260° C. Le premier

chromatogramme à gauche de la figure 2 est celui du mélange initial; les trois suivants illustrent l'augmentation de la tache de pyrophosphate et montre qu'après 5 jours la réaction n'est pas encore terminée. Les deux derniers sont tirés de ceux exécutés sur des prises d'essais maintenues à 260° C, et l'on peut constater que l'intensité de la tache du pyrophosphate augmente très lentement.

D'après ces différents résultats nous pouvons conclure que le phosphate trisodique réagit sur le tripolyphosphate en donnant du pyrophosphate suivant la réaction



$$Na_3PO_4 + Na_5P_3O_{10} \rightarrow 2Na_4P_2O_7.$$

Il est intéressant de souligner que cette réaction se fait par voie sèche et à une température où les différents produits sont solides.

Cette observation est à rapprocher des travaux de H. Lux [4] qui, par mesure de potentiels d'électrodes dans les sels fondus, arrive à la conclusion que les « métaphosphates » possèdent un caractère acide, alors que des composés comme le carbonate de sodium présentent un caractère alcalin. Bien que cet auteur n'ait pas effectué de mesures sur le phosphate trisodique, il est vraisemblable que ce produit possède à l'état solide des propriétés basiques voisines de celles du carbonate de sodium. Il semblerait qu'un polyphosphate à chaîne longue, dont la composition statistique se rapproche de $(NaPO_3)_n$ au fur et à mesure que le nombre d'atomes de phosphore dans la molécule augmente, ait un comportement assez voisin d'un « métaphosphate » vrai, cyclique.

On constate que le pyrophosphate ne réagit pas sur l'orthophosphate trisodique, le tripolyphosphate réagit assez bien et le trimétaphosphate également.

Des auteurs [5] ont montré que certains composés se comportaient à température élevée comme des acides suivant la théorie de Lewis, mais dans le cas des phosphates, ils n'envisageaient que la réaction d'un « métaphosphate » (l'acide) sur un oxyde métallique (la base), le produit de neutralisation étant l'orthophosphate. Notre étude précédente [1] et celle qui fait l'objet de cette Note montrent que dans le cas des phosphates l'acide peut être un métaphosphate cyclique, un polyphosphate linéaire, et la base sera l'orthophosphate trisodique ou le pyrophosphate tétrasodique. Les produits de neutralisation seront, suivant le cas, le pyrophosphate ou le tripolyphosphate.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) M. Porthault et J.-C. Merlin, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2763.
(2) E. Thilo, *Z. anorg. Chem.*, 267, 1952, p. 63.
(3) M. Lemaire, *Thèse de Doctorat*, Lyon, 1956.
(4) H. Lux, *Naturwissenschaffen*, 28, 1940, p. 92.
(5) L. F. Audrieth et T. Moeller, *J. Chem. Ed.*, 20, 1943, p. 219.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système sesquioxyde de fer-ferrite de sodium.* Note (*) de M^{lle} **Jeanine Thery** et M. **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans plusieurs publications précédentes (1), (2) nous avons étudié la transformation rhomboédrique-orthorhombique du ferrite de sodium $FeNaO_2$ et mis en évidence l'existence d'un nouveau ferrite de sodium de formule voisine de $3Fe_2O_3$, $2Na_2O$.

Nous nous proposons dans cette Note de décrire le diagramme d'équi-

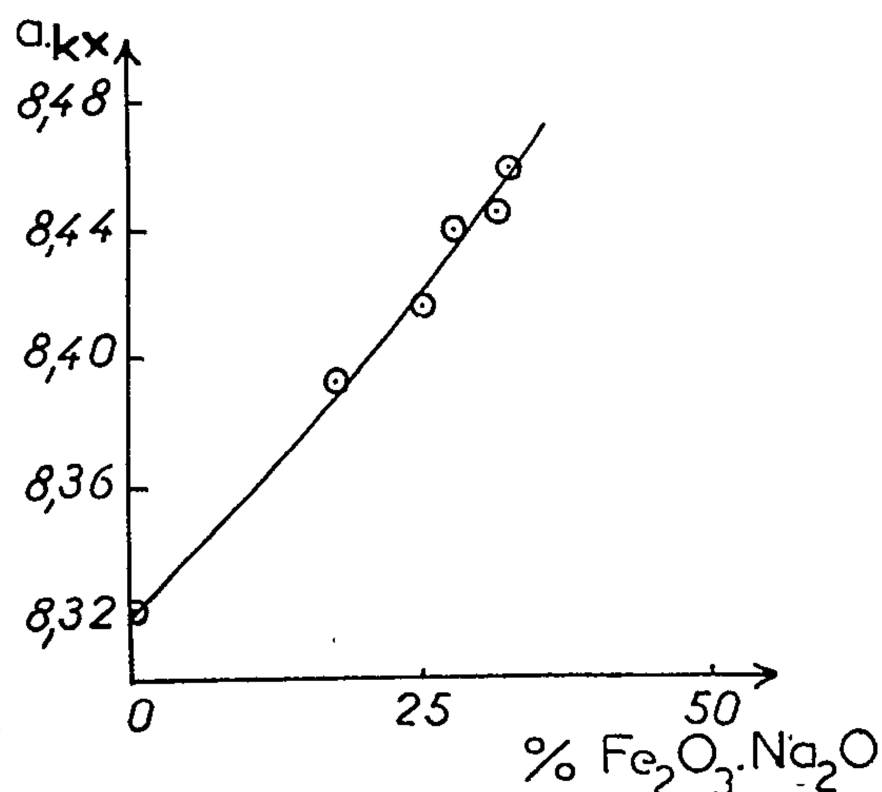



Fig. 1. — Variation du paramètre cristallin de la solution solide $Fe_2O_3\ \gamma$-$Na_2O$ en fonction de la composition.

libre du système $Fe_2O_3$-$Na_2O$.

Trois composés stables apparaissent dans ce système : le sesquioxyde de fer rhomboédrique $Fe_2O_3\alpha$; le ferrite de sodium 3,2 $Fe_2O_3$, $2Na_2O$ dont la composition a été précisée récemment (3); et le ferrite $Fe_2O_3$, $Na_2O$ ou $FeNaO_2$. Ce dernier apparaît dans le diagramme d'équilibre sous deux formes (4), (5) : une forme rhomboédrique $\alpha$, stable de la température ordinaire à 760° C et une forme orthorhombique $\beta$, stable au-dessus de 760° C. Par traitement thermique prolongé de la forme $\beta$ à une température inférieure à 760° C, la forme $\alpha$ est régénérée. Elle est également régénérée par broyage prolongé de la forme $\beta$ à la température ordinaire.

Il existe également dans le système $Fe_2O_3$-$Na_2O$ une phase métastable dont les propriétés remarquables ont fait l'objet de nombreux travaux (6), (7) : la solution solide de l'oxyde $Na_2O$ dans le sesquioxyde $Fe_2O_3\ \gamma$, ou sesquioxyde $Fe_2O_3\ \gamma$ stabilisé.

Nous préparons cette solution solide par deux méthodes :

*a.* Par déshydratation de l'hydrate de Van Bemmelen produit d'hydrolyse du ferrite de sodium rhomboédrique $FeNaO_2\ \alpha$ (8), (9). La teneur en

sodium du sesquioxyde obtenu a été déterminée par dosage aux rayons X.

*b*. Par réaction dans l'état solide entre le sesquioxyde $Fe_2O_3$ $\gamma$ pur et le carbonate de sodium. Le mélange des produits en proportions convenables est chauffé à des températures progressivement croissantes de 300 à 700° C.

Après deux jours de chauffage à 350° C, le paramètre cristallin du sesquioxyde augmente depuis $a = 8{,}322$kX jusqu'à $a = 8{,}35$ kX environ. Le sesquioxyde ainsi obtenu est alors partiellement stabilisé et peut être chauffé sans décomposition à 380° C. Après deux jours de chauffage à cette température, en présence de carbonate de sodium, son paramètre atteint la valeur $a = 8{,}39$ kX. Le chauffage du mélange sesquioxyde stabilisé-

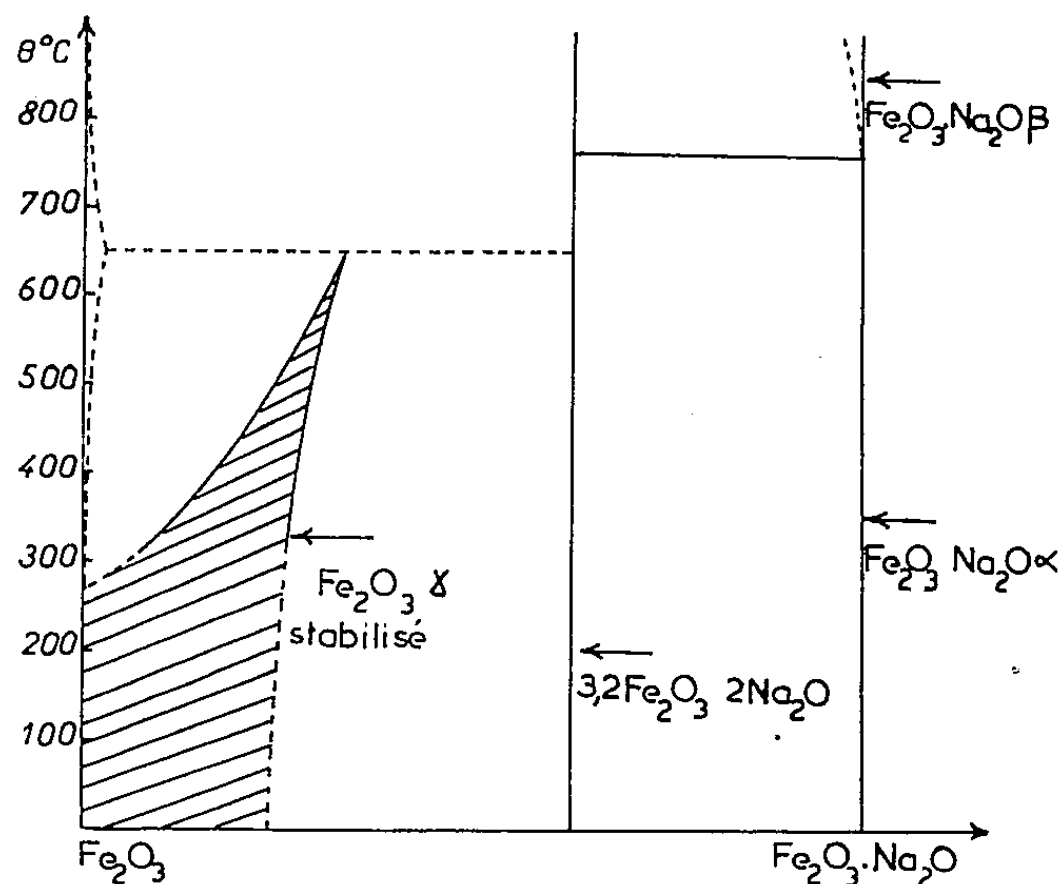



Fig. 2. — Diagramme d'équilibre $Fe_2O_3$-$Fe_2O_3$, $Na_2O$.
≡ phase métastable.

carbonate de sodium est ainsi poursuivi à des températures croissantes échelonnées de 50 en 50° jusqu'à 700° C.

Le domaine d'homogénéité de la solution solide s'étend du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ pur jusqu'à un sesquioxyde stabilisé dont la composition est voisine de $4Fe_2O_3$, $Na_2O$, pour des températures situées entre la température ordinaire et 300° C. Au-dessus de cette température le domaine se rétrécit. A 500° C par exemple les compositions des solutions solides limites sont $4Fe_2O_3$, $Na_2O$ et $3{,}4\ Fe_2O_3$, $Na_2O$.

Le domaine d'homogénéité se termine par un point péritectoïde à 680° C. La composition péritectoïde correspond à la formule $3Fe_2O_3$, $Na_2O$.

Au-dessus de 680° C la solution solide $Fe_2O_3\gamma$-$Na_2O$ se décompose en donnant naissance au sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et au ferrite de sodium rhomboédrique.

A l'intérieur du domaine d'homogénéité le paramètre cristallin du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé augmente régulièrement depuis $a = 8{,}322$ kX pour

le sesquioxyde pur jusqu'à $a = 8{,}461$ kX pour la phase de composition $3Fe_2O_3$, $Na_2O$ (*fig*, 1). Simultanément le point de Curie du sesquioxyde stabilisé s'abaisse de 675 à 390° (7).

La solution solide $Fe_2O_3\gamma$-$Na_2O$ est une phase métastable. En effet, nous n'avons jamais pu la régénérer par chauffage au-dessous de 680° C de mélanges de sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ et de ferrite de sodium. D'autre part, par broyage prolongé à la température ordinaire elle se décompose pour donner naissance au sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$. Le sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ pur se transforme également en sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ par broyage prolongé.

En résumé, nos expériences nous ont permis de tracer le diagramme d'équilibre $Fe_2O_3$-$Na_2O$ (*fig.* 2). Il apparaît dans ce système :

1° Des phases stables : le sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$, le ferrite 3,2 $Fe_2O_3$, $2Na_2O$ et le ferrite $FeNaO_2$ sous ses deux formes $\alpha$ et $\beta$.

2° Des phases métastables : le sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ et la solution solide $Fe_2O_3\gamma$-$Na_2O$ ou sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) J. Thery et R. Collongues, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2003.
(2) R. Collongues et J. Thery, *Bull. Soc. Chim.*, nos 7-8, 1959, p. 1141.
(3) Rooymans, *Congrès de Chimie*, Munich, 1959.
(4) C. Deportes, *Thèse*, Grenoble, 1958.
(5) J. Thery et R. Collongues, *Congrès de Chimie*, Munich, 1959.
(6) A. Michel et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1191.
(7) A. Michel, *Thèse*, Paris, 1937.
(8) J. Thery, R. Collongues et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1065.
(9) J. Thery et R. Collongues, *Bull. Soc. Chim.*, nos 7-8, 1959, p. 1144.

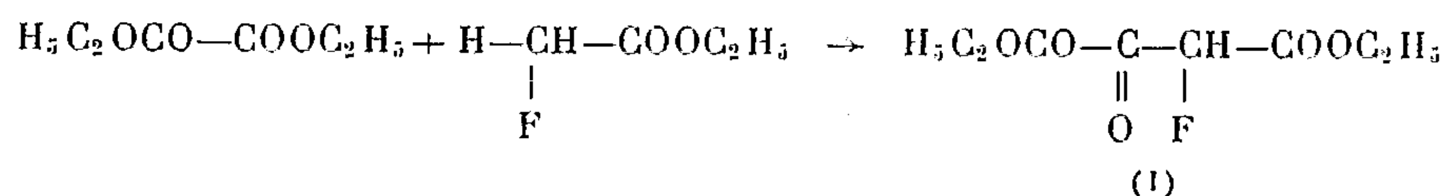
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'ester fluoro-3 cétobutyrolactone-carboxylique et l'ester α-fluoracrylique.* Note (*) de MM. **Henry Gault**, **Daniel Rouge** et Mme **Emmanuel Gordon**, présentée par M. Marcel Delépine.

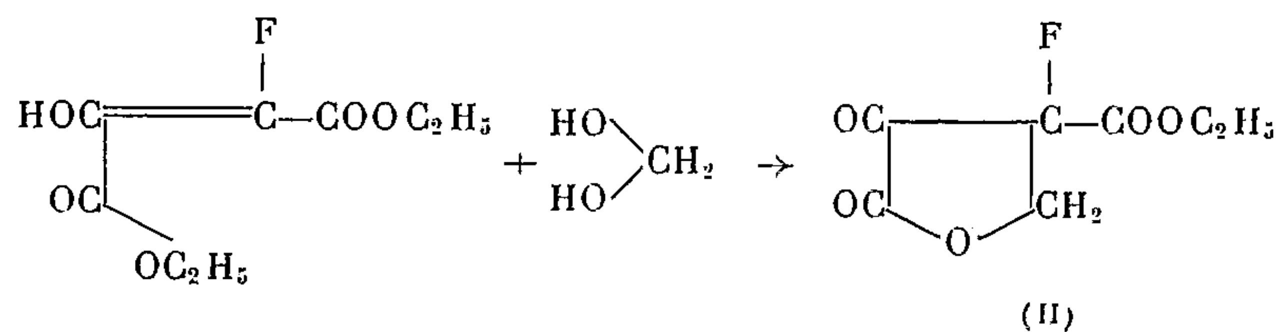
Les auteurs décrivent un procédé de préparation, d'une part de l'ester fluoro-3 cétobutyrolactone-carboxylique (II) par condensation du formaldéhyde avec l'ester oxalfluoracétique (I), d'autre part de l'ester α-fluoracrylique (III) par scission hydrolytique de l'ester fluorocétolactonique.

1. *Ester fluoro-3 cétobutyrolactone-carboxylique.* — Si les esters chloro- et bromo-3 cétobutyrolactone-carboxyliques se préparent facilement par action directe du chlore gazeux et respectivement du brome liquide sur l'ester cétobutyrolactone-carboxylique, produit de condensation du formaldéhyde avec l'ester oxalacétique, le procédé est inapplicable à l'obtention du dérivé fluoré correspondant en raison, entre autres, de l'extrême réactivité du fluor libre qui détermine une dégradation profonde de la plupart des molécules organiques.

Nous avons été ainsi amenés en vue de l'obtention de l'ester fluoro-3 cétobutyrolactone-carboxylique et plus généralement des esters alcoyl- et aryl- fluoro-3 cétobutyrolactone-carboxyliques à rechercher un mode de préparation qui ne mette pas directement en œuvre l'élément fluor. A cet effet, nous avons étudié et mis au point une méthode qui, se rattachant étroitement aux recherches antérieures de l'un de nous et de ses collaborateurs sur les condensations aldéhydiques de l'ester oxalacétique, est basée sur les condensations des aldéhydes acycliques et aromatiques avec l'ester oxalfluoracétique.

Cet ester se forme aisément par condensation de l'ester oxalique avec l'ester fluoracétique ([1]), ([2]), lui-même produit par réaction d'échange entre l'ester chloracétique et le fluorure de potassium ([3]).



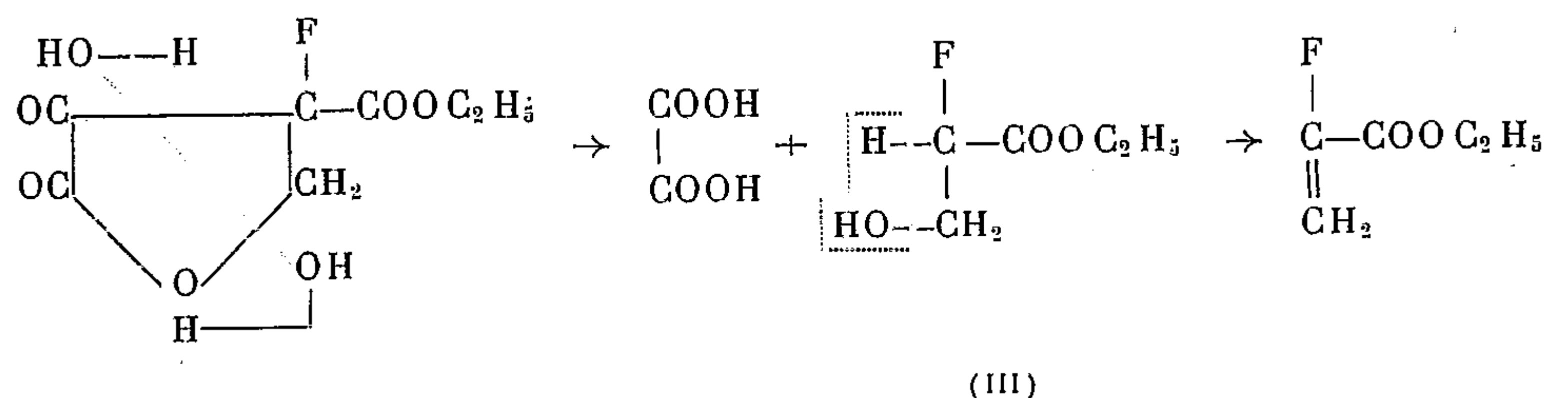

Nous décrivons brièvement ci-après le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés.

On abandonne pendant 36 h, à une température de + 5°, un mélange homogène de 1 mol-g d'ester oxalfluoracétique, soit 206 g avec 1 mol-g

de formaldéhyde, soit 30 g en solution aqueuse à 30 % dont on ajuste le pH à une valeur comprise entre 4 et 5 par addition de pipéridine ou de diéthylamine ([4]).

Le mélange est ensuite dilué avec 500 ml d'éther et la solution éthérée traitée par une solution diluée d'acide chlorhydrique, afin d'éliminer la pipéridine ou la diéthylamine. La couche supérieure éthérée est séchée sur sulfate de sodium, puis évaporée. Le résidu est constitué par de l'ester fluoro-3 cétobutyrolactone-carboxylique brut, et distille, en se décomposant, à 82° sous la pression de 0,1 mm Hg. Son indice de réfraction à 20° est $n_D^{20}$ 1,4482.

2. *Ester α-fluoracrylique.* — L'ester fluoro-3 cétobutyrolactone-carboxylique s'hydrolyse avec une extrême facilité en ester α-fluoracrylique sous l'action des alcalis les plus faibles, par exemple les solutions de bicarbonate de potassium ou de sodium.



(III)

On opère dans les conditions suivantes : On agite une solution de 190 g d'ester fluoro-3 cétobutyrolactone brut dans 500 ml d'éther avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. Après décantation, on recueille la couche éthérée, on la lave à l'eau et la sèche sur sulfate de sodium, puis on évapore l'éther. Le résidu liquide obtenu est distillé à la pression ordinaire. La fraction passant entre 80 et 82° est constituée par l'ester α-fluoracrylique pur, dont l'indice de réfraction à 20° est de $n_D^{20}$ 1,3792. Le rendement calculé sur l'ester oxalfluoracétique est de 75 %.

L'ester α-fluoracrylique possède, entre autres propriétés, celle de se polymériser, comme tous les composés acryliques, avec une extrême facilité, en donnant naissance à des produits macromoléculaires de caractéristiques variables avec les conditions de polymérisation.

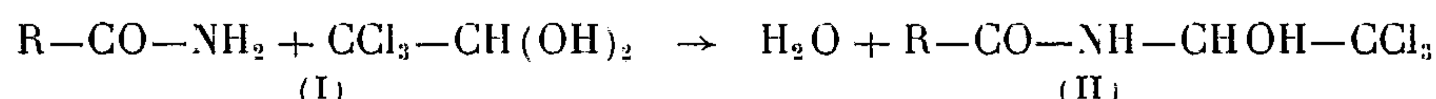
(*) Séance du 1er février 1960.

([1]) D. E. A. Rivett, *J. Chem. Soc. London*, 1953, p. 3710.
([2]) I. Blank, J. Mager et D. Bergmann, *Ibid.*, 1955, p. 2190.
([3]) E. D. Bergmann et I. Blank, *Ibid.*, 1953, p. 3786.
([4]) A. C. Cope et A. Fournier Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, n° 14, 1957, p. 3897.

(*Laboratoires de Bellevue, C. N. R. S.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des* N-(*trichloroéthylol*) *amides obtenus par condensation du chloral sur les naphtamides.* Note (*) de M^me^ **Colette Broquet-Borgel**, présentée par M. Marcel Delépine.

On sait que l'hydrate de chloral se condense sur les amides primaires pour donner des N-trichloro-éthylol-amides :



$$R-CO-NH_2 + CCl_3-CH(OH)_2 \rightarrow H_2O + R-CO-NH-CHOH-CCl_3$$
(I) (II)

L'auteur s'est occupé de cette réaction à partir des naphtamides.

Un certain nombre de ces composés ont été préparés tant en série aliphatique qu'en série benzénique ([1]), ([2]), ([3]) en vue d'étudier leur structure et leur activité physiologique. Ce sont des produits cristallisés, stables en milieu neutre ou acide mais qui s'hydrolysent rapidement en milieu alcalin en régénérant les constituants initiaux.

Cette étude n'ayant pas été faite en série naphtalénique, nous avons soumis à l'action du chloral quelques naphtamides et étudié les propriétés des produits formés.

Les amides dérivant des acides naphtoïques α- et β- se comportent normalement et donnent directement, par simple chauffage au voisinage de 100°, avec l'hydrate de chloral, les trichloro-éthylol-amides correspondants avec des rendements de 80 %. Il en est de même du dérivé paraméthoxylé du naphtamide α. Par contre, avec son dérivé orthométhoxylé, aucune réaction ne se manifeste.

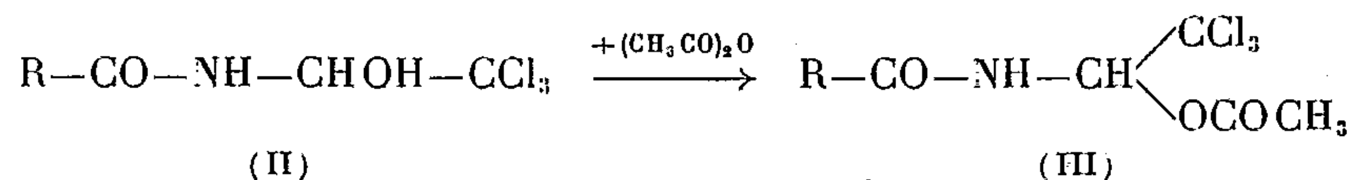
Les *α- et β-* N-(*trichloroéthylol*) *naphtamides* ($C_{13}H_{10}O_2NCl_3$) se présentent sous forme de paillettes blanches (alcool aqueux), peu solubles dans les solvants non polaires, fondant respectivement à 182 et 178°.

*Analyse :* $C_{13}H_{10}O_2NCl_3$, calculé %, C 49,10; H 3,16; N 4,41; Cl 33,45; trouvé %, dérivé α : C 49,86; H 3,58; N 4,32; Cl 33,82; dérivé β : C 49,10; H 3,34; N 4,18; Cl 34,0.

Le *méthoxy*-4-N-(*trichloroéthylol*) *naphtamide*-1 ($C_{14}H_{12}O_3NCl_3$) fond à 181° en se décomposant pour donner l'amide de départ.

*Analyse :* calculé %, C 48,25; H 3,48; trouvé %, C 48,92; H 4,11.

La fonction alcool de ces composés est mise en évidence par le fait qu'ils réagissent à froid sur l'anhydride acétique en donnant les esters correspondants (III).



$$R-CO-NH-CHOH-CCl_3 \xrightarrow{+(CH_3CO)_2O} R-CO-NH-CH\begin{cases}CCl_3\\OCOCH_3\end{cases}$$
(II) (III)

Ces esters présentent les constantes suivantes :

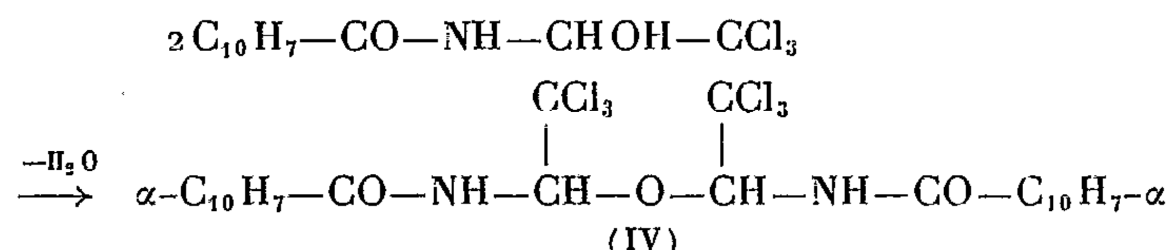
| R. | Formule brute. | F (°C). |
|---|---|---|
| α-naphtyl.................. | $C_{15}H_{12}O_3NCl_3$ | 175 (alcool) |
| β-naphtyl.................. | $C_{15}H_{12}O_3NCl_3$ | 163 (éther de pétrole) |
| Méthoxy-4 naphtyl-1........ | $C_{16}H_{14}O_4NCl_3$ | 168 (alcool) |

*Analyses :* $C_{15}H_{12}O_3NCl_3$, calculé %, C 50,11; H 3,09; N 3,90; trouvé %, dérivé α : C 50,80; H 3,80; N 3,37; dérivé β : C 50,92; H 4,03; N 4,12.

$C_{16}H_{14}O_4NCl_3$, calculé %, C 49,27; H 3,62; N 3,59; trouvé %, C 49,68; H 4,30; N 3,96.

Si, d'autre part, on fait réagir l'anhydride acétique sur la solution alcaline d'un trichloroéthylolamide, on doit obtenir d'après Feist [2] un étheroxyde résultant de l'enlèvement d'une molécule d'eau aux dépens de deux molécules du produit initial.

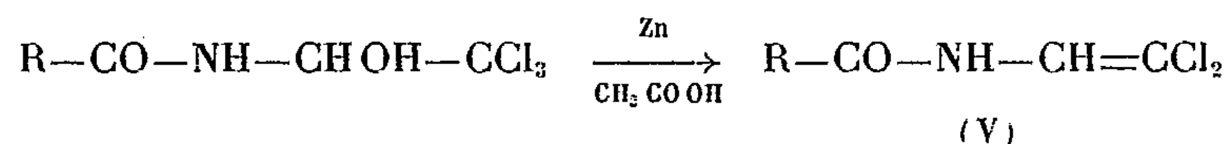
Nous avons pu effectuer cette réaction avec le dérivé de l'α-naphtamide qui, traité par l'anhydride acétique à 0° après dissolution dans la soude à 2 %, donne un précipité qui, après recristallisation dans l'alcool, fond à 242° et correspond à la formule (IV)



$$2\,C_{10}H_7-CO-NH-CHOH-CCl_3 \xrightarrow{-H_2O} \alpha\text{-}C_{10}H_7-CO-NH-\underset{|}{\overset{CCl_3}{CH}}-O-\overset{CCl_3}{CH}-NH-CO-C_{10}H_7\text{-}\alpha \quad (IV)$$

Les trichloroéthylols dérivant du β-naphtamide et du méthoxy-4 naphtamide-1 sont insolubles dans la soude diluée et ne se prêtent pas à cette déshydratation.

*Action du zinc et de l'acide acétique.* — Traité par le zinc en poudre en milieu acétique, les trichloro-éthylol-amides subissent une déchlorhydratation et une réduction qui fournit des N-(ω.ω'-*dichlorovinyl*) *amides* (V) :

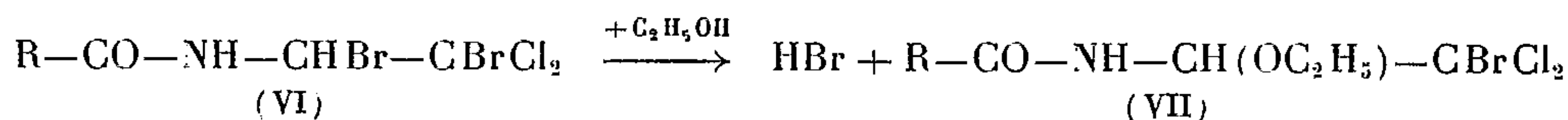


$$R-CO-NH-CHOH-CCl_3 \xrightarrow[CH_3COOH]{Zn} R-CO-NH-CH=CCl_2 \quad (V)$$

La réaction s'effectue en dissolvant 2/100^e de mole du produit (II) dans 50 ml d'acide acétique cristallisable, maintenu entre 40 et 50°, et en ajoutant peu à peu, en agitant, 2,7 g de zinc en poudre (durée de l'addition, 3 h environ). Après refroidissement, on filtre l'acétate de zinc formé et l'on verse le filtrat dans l'eau. Le dérivé dichlorovinylique précipite et est purifié par recristallisation dans l'alcool (Rdt 60 %).

Les composés ainsi obtenus fixent le brome à froid en solution chloroformique en donnant les dibromures correspondants (VI) qui précipitent au fur et à mesure de leur formation. Ils sont peu stables et se dissocient

dès la température ordinaire en perdant BrH. Ils fixent au cours de leur recristallisation dans l'alcool une molécule de solvant en donnant les N-(éthoxy-1 bromo-2 dichloro-2.2 éthyl) amides (VII)



$$\underset{(VI)}{R{-}CO{-}NH{-}CHBr{-}CBrCl_2} \xrightarrow{+C_2H_5OH} HBr + \underset{(VII)}{R{-}CO{-}NH{-}CH(OC_2H_5){-}CBrCl_2}$$

Nous avons, d'autre part, essayé de cycliser les composés II et V dans le but d'obtenir des naphto-pipéridones. Tous ces essais se sont soldés par des échecs en raison de la faible stabilité de nos produits qui à chaud se scindent facilement en régénérant l'amide de départ.

*Constantes physiques des produits obtenus.* — N-(dichlorovinyl) naphtamides [formule (V)] :

| R. | Formule brute. | F (°C). |
|---|---|---|
| α-naphtyl.................. | $C_{13}H_9NOCl_2$ | 138 |
| β-naphtyl.................. | $C_{13}H_9NOCl_2$ | 115 |
| Méthoxy-4 naphtyl-1........ | $C_{14}H_{11}NO_2Cl_2$ | 136-137 |

*Analyses :* $C_{13}H_9NOCl_2$, calculé %, C 58,70; H 3,41; N 5,27; Cl 26,66; trouvé %, dérivé α : C 59,10; H 3,75; N 5,18; Cl 25,72; dérivé β : C 58,65; H 3,88; Cl 26,72.

$C_{14}H_{11}N_2OCl_2$, calculé %, C 56,80; H 3,75; Cl 23,96; trouvé %, C 58,08; H 4,56; Cl 25,06.

N-(éthoxy-1 bromo-2 dichloro-2.2 éthyl) naphtamides (formule VII) :

| R. | Formule brute. | F (°C). |
|---|---|---|
| α-naphtyl.................. | $C_{15}H_{14}O_2NBrCl_2$ | 142 |
| β-naphtyl.................. | $C_{15}H_{14}O_2NBrCl_2$ | 128 |
| Méthoxy-1 naphtyl-4........ | $C_{16}H_{16}O_3NBrCl_2$ | 150 |

*Analyses :* $C_{15}H_{14}ON_2BrCl_2$, calculé %, C 44,93; H 3,52; N 3,49; trouvé %, dérivé α : C 45,35; H 3,74; N 3,59; dérivé β : C 45,44; H 3,91; N 4,0.

$C_{16}H_{16}O_3NBrCl_2$ : calculé %, C 45,64; H 3,83; N 3,33; trouvé %, C 45,09; H 4,12; N 3,38.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) JACOBSEN, *Ann. Chem.*, 157, 1871, p. 245.

(2) FEIST, *Ber. Chem. Gesch.*, 45, 1912, p. 960.

(3) YELBURGI et T. S. WHEELER, *J. Ind. Chem. Soc.*, 11, 1934, p. 217.

(*Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'ozonisation des méthylènecyclanes en cyclanones.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Conia** et **Pierre Leriverend**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'ozonisation des méthylènecyclanes dans le chlorure de méthylène, à — 80°, en présence de pyridine, conduit directement aux cyclanones avec d'excellents rendements. On donne l'exemple de la préparation de la cyclobutanone, la nopinone, la cyclooctanone à partir des méthylènecyclanes correspondants (Rdt 70 à 80 %).

Les procédés utilisés habituellement pour passer des méthylènecyclanes aux cyclanones, par l'ozonisation suivie d'une hydrolyse réductrice, ne donnent pas souvent de bons rendements, par suite de réactions secondaires auxquelles donne lieu le composé oxygéné intermédiaire, lors du retour à la température ordinaire ou dans la deuxième phase de l'opération : l'hydrolyse réductrice.

Aussi préfère-t-on passer par l'intermédiaire du glycol, qu'on soumet ensuite à la coupure par le tétracétate de plomb.

Nous donnons ici une méthode simple qui donne d'excellents rendements en cyclanone. Elle consiste à faire l'ozonisation dans le chlorure de méthylène, à — 80°, en présence de *pyridine.* On est conduit ainsi *directement à la cétone*, qu'on peut alors isoler le plus souvent par simple distillation après lavage à l'eau.

L'application à l'ozonisation du méthylènecyclobutane permet d'obtenir directement la *cyclobutanone*, dont l'extraction du mélange (difficile à partir des solvants aqueux ou hydroxylés) devient ici aisée.

Il a déjà été signalé l'intérêt de la pyridine dans la réaction d'ozonisation, par Slomp et Johnson [1], qui ont montré que sa présence, dans la coupure à l'ozone de la stigmastadiène-4.22 one-3 dans le chlorure de méthylène, donnait une sélectivité à la réaction et permettait d'obtenir, après hydrolyse réductrice, les deux aldéhydes nés de la coupure de la chaîne seule.

La pyridine, dans la technique ici exposée, semble réduire l'ozonide au fur et à mesure de sa formation, l'oxyde de pyridinium probablement formé, oxydant ultérieurement le formaldéhyde en acide formique. Il faut deux équivalents d'ozone, mais la quantité optimale de pyridine n'est pas élucidée.

*Passage du méthylènecyclobutane à la cyclobutanone.* — Les essais d'ozonisation cités dans la littérature ont conduit à des rendements faibles en cétone [2]. Aussi Roberts et Sauer ont-ils mis au point une méthode qui donne des rendements élevés en cyclobutanone, qui consiste à transformer d'abord le méthylènecyclobutane en glycol par l'eau oxygénée, puis à traiter ce glycol par le tétracétate de plomb [3]; mais l'opération est longue

car elle nécessite deux extractions laborieuses, par le chlorure de méthylène, la première fois, du glycol et la seconde fois, de la cétone.

Nous avons refait quelques essais d'ozonisation du méthylènecyclobutane, soit dans des solvants non polaires (l'ozonide explose lors du retour à la température ordinaire), soit dans le méthanol selon Bailey ([4]) ou dans des alcools à plus haut point d'ébullition, avec hydrolyse réductrice subséquente au moyen du bisulfite de sodium, ou de l'iodure de potassium, ou de l'anhydride sulfureux, etc. Ces essais se sont révélés dangereux dans le premier cas, inintéressants dans le deuxième, car le rendement en cyclobutanone est faible et son isolement toujours difficile.

La technique que nous préconisons est beaucoup plus simple, plus rapide (elle combine l'ozonisation et l'hydrolyse réductrice et ne nécessite aucune extraction); elle donne des rendements de 75 à 85 % en cyclobutanone. On soumet à un courant d'oxygène ozonisé une solution de méthylènecyclobutane (20 g), chlorure de méthylène (200 ml), pyridine (15 à 20 ml), refroidie à — 80° par le mélange acétone-glace carbonique, jusqu'à ce que le barboteur à IK indique l'arrêt de la réaction (il faut 2 équiv d'ozone); puis on laisse revenir à la température ordinaire.

Pour extraire la cyclobutanone du mélange, on peut appliquer par exemple le procédé suivant : on distille sous vide pour séparer les résines; tout le distillat est soumis à un barbotage de ClH sec (jusqu'à virage au rouge de méthyle) qui transforme la pyridine encore présente en chlorhydrate, lequel précipite en majeure partie et est essoré; le filtrat est bien agité avec $Cl_2Ca$, puis distillé à la pression ordinaire.

On obtient ainsi une quinzaine de grammes de *cyclobutanone* ($C_4H_6O$) $É_{760}$ 97-99°; $n_D^{21}$ 1,4205 identifiée par ses spectres infrarouge et ultraviolet (identiques à ceux obtenus à partir d'un échantillon de la même cétone obtenue différemment) [$\nu$ (C=O) : 1775 $cm^{-1}$; $\lambda_{max}^{cyclohexane}$ 273 m$\mu$ (16); 281 m$\mu$ (20); 290 m$\mu$ (18) avec deux points d'inflexion à 302 m$\mu$ (13) et 316 m$\mu$ (7)], et par sa dinitro-2.4 phénylhydrazone F 144-145° [la littérature ([3]) donne F 146-146°,5].

*Passage du nopinène à la nopinone.* — Les différentes techniques d'ozonisation données dans la littérature ([5]), ([6]) conduisent à des rendements en cétone qui ne dépassent pas 40 %.

La nopinone ne présentant pas les mêmes difficultés d'isolement que la cyclobutanone, nous opérons de la manière suivante : 14 g de nopinène (contenant environ 5 % d'$\alpha$-pinène) sont ozonisés à — 80° dans 50 ml de chlorure de méthylène auquel on a ajouté 7 ml de pyridine. Après arrêt de la fixation d'ozone, on laisse revenir à la température ordinaire, lave à l'eau chlorhydrique puis à l'eau pure, et rectifie sous vide. On obtient une dizaine de grammes de *nopinone* ($C_9H_{14}O$) $É_{12}$ 86-87°; $n_D^{21}$ 1,4767, identifiée par son dérivé benzylidénique F 105° [la littérature ([6]) donne F 106°].

*Passage du méthylènecyclooctane à la cyclooctanone.* — Le mode opératoire est le même que le précédent. A partir de 4 g de méthylènecyclooctane

(contenant 15 % de méthylcyclooctène) et de 2,5 ml de pyridine dans 30 ml de chlorure de méthylène, on obtient 2,6 g de cyclooctanone ($C_8H_{14}O$) $É_{12}$ 75°, qui se solidifie par refroidissement et fond aux environs de 30°, identifiée par son spectre infrarouge (identique à celui obtenu à partir d'un échantillon de la même cétone obtenue différemment) [$\nu$ (C=O) : 1703 $cm^{-1}$] et sa dinitro-2.4 phénylhydrazone F 163° [la littérature (7) donne F 163°].

Quelques essais d'application de la méthode au méthylènecyclopropane ont été infructueux. Nous continuons l'étude de cette technique d'ozonisation, du rôle et de la quantité optimale de pyridine nécessaire.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) G. Slomp Jr et J. L. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 915.

(2) J. D. Roberts et G. W. Sauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3925.

(3) *Voir* réf. 7 de (2).

(4) P. S. Bailey, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 795.

(5) O. Brus et G. Peyresblaugues, *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 984; V. N. Ipatieff, G. G. Czojkowski et H. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4098; H. E. Eschinazi et H. Pines, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1369.

(6) H. Schmidt, *Z. Angew. Chem.*, 42, 1929, p. 126.

(7) O. L. Brady, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 756.

(*Faculté des Sciences de Caen.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme de la réduction des aldéhydes par les solutions de Grignard.* Note (*) de M. **Raymond Hamelin**, présentée par M. Paul Pascal.

Les solutions de Grignard peuvent réduire les aldéhydes en alcools primaires. Cette réduction ne se fait pas par le même mécanisme que celle des cétones. Le mécanisme proposé fait intervenir un alcoolate magnésien. Deux exemples typiques ont été étudiés : le propanal et le chloral.

Dans une Note récente [1] nous avons indiqué que les proportions des différents produits formés lors de l'action d'un dérivé magnésien sur une cétone pouvaient notablement varier suivant les conditions opératoires.

Avec certains composés carbonylés on n'observe que l'une des réactions possibles : soit l'addition, soit la réduction. Afin de savoir si ces réactions, apparemment simples, se font suivant le même mécanisme que l'action complexe plus généralement observée, nous avons essayé de mettre en évidence la formation des autres produits possibles en modifiant les conditions expérimentales conformément aux conclusions de notre précédent travail.

Nous avons choisi deux aldéhydes donnant dans les conditions opératoires usuelles l'un uniquement la réaction d'addition : le propanal EtCHO, l'autre uniquement [2] la réaction de réduction : le chloral $Cl_3CCHO$.

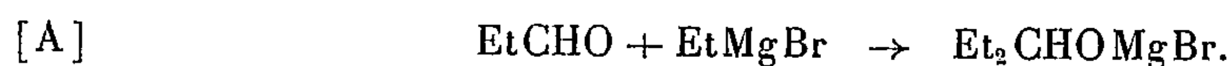
1. *Action du magnésien du bromure d'éthyle sur le propanal.* — L'analyse approfondie des produits de la réaction nous a permis de mettre en évidence les produits d'addition $Et_2CHOH$ et de réduction $EtCH_2OH$. Un produit inattendu était présent dans chaque expérience. Nous avons montré qu'il s'agissait de l'alcool $Et_3COH$.

Le tableau I résume quelques expériences.

Tableau I.

| | | | | | Alcools obtenus | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Expérience. | Solvant. | Ordre d'addition. | Concentration. | $t$ °C. | primaire. | secondaire. | tertiaire. |
| 1..... | $Et_2O$ | Direct | Conc. | —45 | 5 | 78 | 3 |
| 2..... | – | » | Dil. | 36 | 3 | 85 | 2 |
| 3..... | – | Inverse | – | – | 20 | 11 | 21 |
| 4..... | Tétrahydrofuranne | » | – | 65 | 7,7 | 11 | 8,3 |

Pour expliquer la formation de cet alcool tertiaire nous proposons le mécanisme suivant : la réaction d'addition du magnésien sur l'aldéhyde conduit à un alcoolate :



[A] $$EtCHO + EtMgBr \rightarrow Et_2CHOMgBr.$$

Cet alcoolate réduit une seconde molécule d'aldéhyde :



[B] $$EtCHO + Et_2CHOMgBr \rightarrow Et_2CO + EtCH_2OMgBr.$$

La diéthylcétone formée réagit sur le magnésien suivant l'équation :



[C] $$Et_2CO + EtMgBr \rightarrow Et_3COMgBr.$$

Par hydrolyse les trois alcoolates conduisent aux trois alcools trouvés.

Ce mécanisme est justifié par les remarques suivantes :

*a.* les alcoolates magnésiens ont effectivement des propriétés réductrices [3];

*b.* les rendements en alcools primaire et tertiaire sont analogues quelle que soit l'expérience considérée;

*c.* ces rendements ne sont notables que dans le cas de l'addition inverse, c'est-à-dire en présence d'un excès d'aldéhyde favorisant la réaction [B]. Dans ce cas les réactions de condensation sont également favorisées, cela explique le bilan très faible des réactions 3 et 4.

2. *Action du magnésien du bromure d'éthyle sur le chloral.* — Gilman et Abbott [2] ont conclu l'étude de cette réaction en affirmant que malgré 17 essais différents, ils ne purent jamais mettre en évidence le produit d'addition $Cl_3C$—CHOH—Et.

Nous avons pu montrer la formation de ce produit, et évaluer les rendements indiqués dans le tableau II par chromatographie gazeuse du mélange brut des produits de la réaction [4]. Toute distillation entraîne une augmentation des goudrons et une destruction du produit d'addition.

Nous nous sommes demandé si la réduction du chloral se fait suivant le même mécanisme que la réduction des cétones [faisant intervenir, d'après le mécanisme proposé par Whitmore [5], un hydrogène en β du magnésium dans le complexe organométallique] ou suivant celui que nous venons de proposer pour la réduction du propanal.

TABLEAU II.

| Expérience. | Solvant. | Ordre d'addition. | Concentration. | $t$ °C. | Alcools obtenus pri-maire. | secon-daire. | ter-tiaire. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Littérature [2] ...... | $Et_2O$ | Direct | Dilué | —25 | 65 | 0 | - |
| 5.................. | - | » | Conc. | —45 | 31 | 21 | ? |
| 6.................. | - | Inverse | Dilué | 36 | 22 | 3 | ? |

L'examen du tableau II ne permet pas de conclure puisque la différence la plus sensible entre les expériences 5 et 6 (les rendements en alcool secondaire) s'explique par les deux mécanismes. D'autre part, nous n'avons pas pu mettre en évidence l'alcool tertiaire $Cl_3C—C(Et)_2OH$ (diéthylcétone chloroforme), mais on connaît l'instabilité de ce produit [6]. Comme pour le propanal l'addition inverse (réaction 6) favorise nettement les réactions de condensation.

Pour résoudre ce problème nous avons fait réagir le chloral sur le magnésien du bromure de méthyle.

Les résultats furent analogues à ceux des expériences 5 et 6. Il se forme des quantités notables d'alcool primaire, particulièrement dans les condi-

tions de la réaction 6 (ce qui est impossible par le mécanisme de Whitmore). De plus nous avons pu montrer par chromatographie gazeuse la formation de l'alcool tertiaire $Cl_3C—C(Me)_2OH$ par identification avec un échantillon d'acétone-chloroforme.

Nous pensons donc que la réduction du chloral se fait par l'intermédiaire d'un alcoolate magnésien et non par action directe du magnésien.

Rappelons que la réaction des magnésiens sur le chloral est souvent citée comme exemple des propriétés réductrices de ceux-ci (7). D'autre part, le mécanisme que nous proposons exclut la possibilité d'un rendement en alcool primaire supérieur à 50 % (2).

(*) Séance du 11 janvier 1960.

(1) R. HAMELIN, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1766. Cette référence contient quelques détails expérimentaux s'appliquant également à cette Note.

(2) H. GILMAN et R. K. ABBOTT Jr, *J. Org. Chem.*, 8, 1943, p. 224.

(3) V. GRIGNARD et M. FLUCHAIRE, *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 5.

(4) L'alcool $Cl_3C—CHOH—Et$ a pu être identifié et évalué grâce à un échantillon préparé par une autre méthode par M. F. TATIBOUËT, *Thèse*, Paris, 1959.

(5) F. C. WHITMORE, *Meeting of the A. C. S. Atlantic City*, avril 1943.

(6) R. LOMBARD et R. BOESCH, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, p. 135.

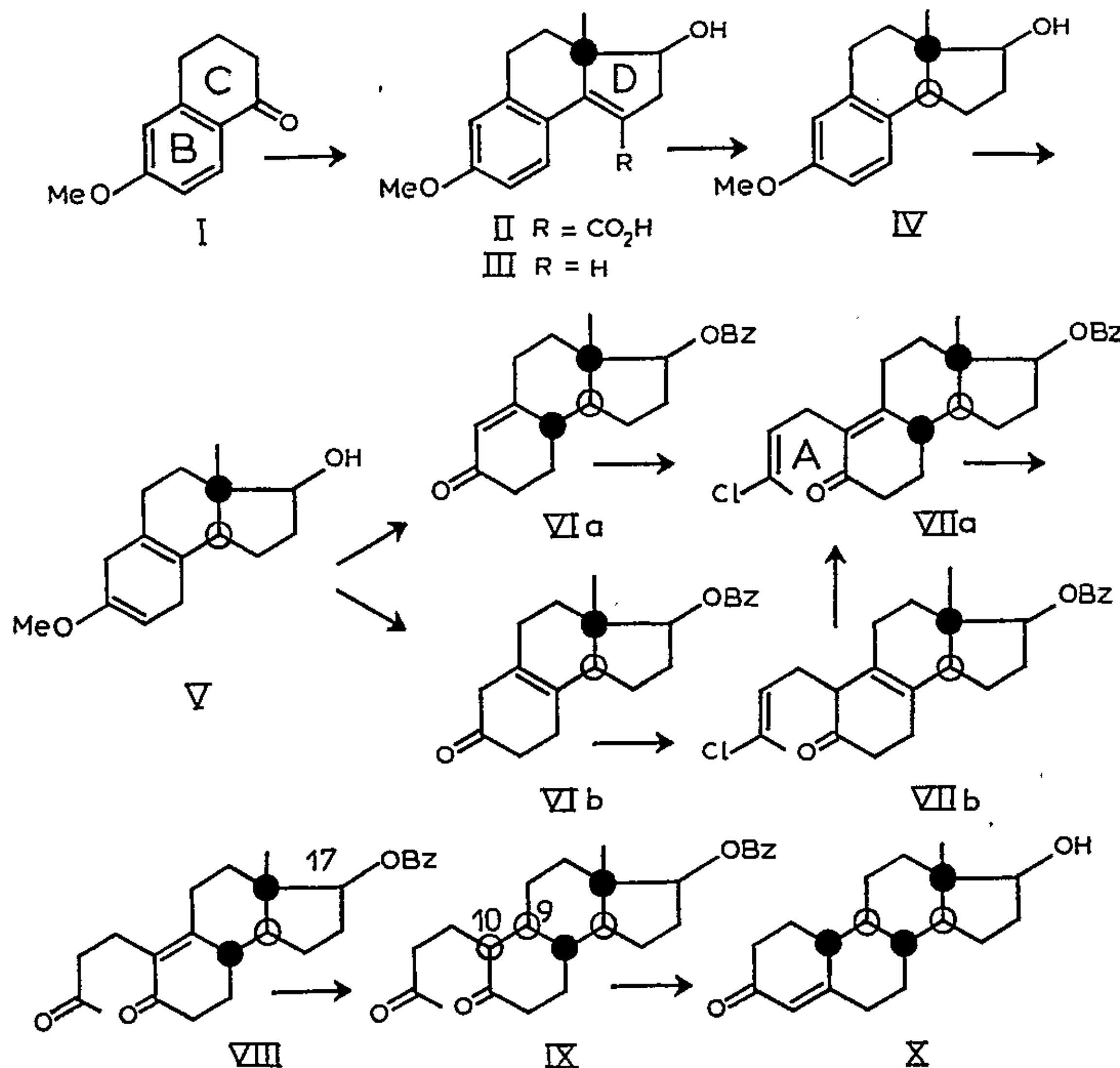
(7) M. S. KHARASCH et O. REINMUTH, *Grignard reactions of non metallic substances*, Prentice-Hall Inc. New York, 1954, p. 148.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,*
*24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'accès stéréospécifique, par synthèse totale, à la série 19-nor-stéroïde. La 19-nor-testostérone de synthèse.* Note (*) de MM. **Léon Velluz, Gérard Nominé, Jean Mathieu, Edmond Toromanoff, Daniel Bertin, Jean Tessier** et **André Pierdet**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Un accès stéréospécifique à la 19-nor-testostérone vient d'être réalisé dans notre laboratoire en construisant les cycles stéroïdes D et A sur la 6-méthoxy α-tétralone I, qui fournit au départ les noyaux B et C.

1. Le cycle D a été formé en six stades, selon le principe décrit par Johnson (1) et repris par Banerjee (2). Toutefois, nous avons mis à profit l'acidité de l'intermédiaire carboxylique II pour effectuer un dédoublement précoce, à l'aide de L(+)-*thréo* 1-*p*-nitrophényl 2-amino propane 1.3-diol (3). Après avoir effectué la synthèse totale en série racémique, nous l'avons donc reprise sur l'isomère lévogyre, F 226°, $[\alpha]_D$ — 125° ($c$ = 1 %, méthanol), qui correspond à la série naturelle.




La décarboxylation de II en milieu acide fournit l'alcool insaturé (III), F 179°, $[\alpha]_D$ — 97° ($c$ = 1 %, méthanol), qui est hydrogéné stéréosélectivement en présence de noir palladié. On obtient l'alcool saturé IV, F 69°, $[\alpha]_D$ + 18° ($c$ = 1 %, méthanol). La réduction, déjà suggérée par Chinn et Dryden (4), du noyau aromatique IV fournit un diène V, dont

l'hydrolyse conduit, selon qu'elle est effectuée en milieu chlorhydrique ou oxalique, à l'hydroxycétone conjuguée ou non conjuguée, isolée sous forme de benzoate : VI*a*, F 155°, $[\alpha]_D + 52°$ ($c = 1$ %, méthanol), ou VI*b*, amorphe, $[\alpha]_D + 26°$ ($c = 1$ %, méthanol).

2. Pour la construction du noyau A, l'emploi du 1.3-dichloro 2-butène s'est révélé avantageux ([5]).

*a*. L'alcoylation est effectuée plus aisément et plus sélectivement sur l'hydroxycétone non conjuguée VI*b*, que sur l'hydroxycétone conjuguée VI*a*. La produit formé VII*b* est ensuite isomérisé en milieu acide.

Par hydrolyse sulfurique du chlorure vinylique VII*a*, on fait apparaître le second carbonyle et obtient l'hydroxydione insaturée VIII : benzoate, F 117°, $[\alpha]_D + 43°$ ($c = 1$ %, méthanol); benzoate de l'époxyde-9.10, F 141°, $[\alpha]_D + 112°$ ($c = 1$ %, méthanol).

*b*. L'hydrogénation catalytique de la double laison bitertiaire introduit les deux hydrogènes par la face arrière de la molécule. L'arrangement *syn* de l'hydroxydione saturée IX n'est pas gênant car, la position 10 étant épimérisable, la molécule acquiert la structure stable (9.10-*anti*) lors de la cyclisation acide.

Le benzoate de 19-nor-testostérone obtenu, F 176°, $[\alpha]_D + 106°$ ($c = 0,5$ %, éthanol), est saponifié en *nor-testostérone* X, F 121°, $[\alpha]_D + 50°$ ($c = 0,5$ %, éthanol), identique au produit physiologiquement actif.

(*) Séance du 1er février 1960.

([1]) W. S. JOHNSON, J. W. PETERSEN et C. D. GUTSCHE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2942.

([2]) D. K. BANERJEE, S. CHATTERJEE, C. N. PILLAI et M. V. BHATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3769.

([3]) *cf.* L. VELLUZ, G. AMIARD et R. HEYMÈS, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 904; 1954, p. 1015.

([4]) L. J. CHINN et H. L. DRYDEN, *Amer. Chem. Soc.* (134*th Meeting*, 7-12 septembre 1958), *Abstracts of Papers*, 14-0, n° 23.

([5]) O. WICHTERLE, J. PROCHAZKA et J. HOFMAN, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 13, 1948, p. 300.

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'amino-1 butyne-2 ol-4 par la méthode de Delépine.* Note de M[lle] **Jeannine Laroche** † et M[me] **Andrée Marszak-Fleury**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'application de la méthode de Delépine à la chlorhydrine du butynediol a permis d'obtenir le chlorhydrate de l'amino-1 butyne-2 ol-4; la base libre a été isolée à partir de ce dernier. Certains dérivés de ce composé ont été préparés.

Dans une série de travaux antérieurs (1), nous avons montré les avantages que présentait la réaction de Delépine pour la préparation des amines primaires acétyléniques, classe de produits alors pratiquement nouvelle. En particulier, nous avions montré qu'elle permettait d'aboutir, à partir des dérivés dihalogénés, soit aux amines halogénées, soit aux diamines acétyléniques.

Il nous a semblé alors intéressant de voir si, en partant de chlorhydrines acétyléniques, on ne pouvait pas obtenir, par la même réaction, les amines primaires acétyléniques à fonction alcool, qui, à notre connaissance, ne sont pas encore décrites dans la littérature.

Nous avons commencé cette étude en appliquant cette réaction au cas de la chlorhydrine du butyne-diol, $HOCH_2C{\equiv}CCH_2Cl$.

En ce qui concerne les amines primaires-alcools primaires non saturés dérivant de l'amino-1 butanol-4, O. Wichterle et J. Novak (2) obtinrent l'amino-1 butène-2 ol-4 à partir de la dihydroxazine. Quant à la base acétylénique correspondante, A. P. Terent'iev et M. A. Shalkina (3), en traitant le pyrrolsulfonate de baryum par l'amalgame de sodium, constatèrent que les vapeurs organiques dégagées possédaient l'odeur de l'éthanolamine et supposèrent qu'elles contenaient l'aminobutynol, mais ne l'isolèrent pas.

La combinaison du chloro-1 butyne-2 ol-4 avec l'hexaméthylène tétramine se fait aisément, F 185° (décomp.). Sa décomposition a dû être effectuée pour obtenir de bons résultats, par un excès du mélange : acide chlorhydrique concentré (1 mol), alcool méthylique (4 mol). La séparation du chlorure d'ammonium et du chlorhydrate d'amino-1 butyne-2 ol-4 formés a pu se faire par une série de dissolutions dans l'alcool méthylique et précipitations par l'éther. Nous avons obtenu finalement à l'état pur le chlorhydrate d'amino-1 butyne-2 ol-4, $HOCH_2C{\equiv}CCH_2NH_2$, HCl, F 175°. Pour $C_4H_8ONCl$, calculé %, C 39,51; H 6,63; N 11,52; Cl 29,16; trouvé %, C 39,58; H 6,54; N 11,69; Cl 29,54.

Pour isoler l'amino-1 butyne-2 ol-4, $HOCH_2C{\equiv}CCH_2NH_2$, lui-même, à partir du chlorhydrate correspondant, nous avons transformé ce dernier en sulfate, puis avons traité la solution aqueuse de ce composé par un excès de carbonate de baryum, sous agitation; après filtration, la solution a été d'abord concentrée, puis nous avons repris plusieurs fois par l'alcool

absolu en chassant ce dernier après chaque reprise. Finalement, l'amino-alcool a été distillé sous vide. Le produit accuse les constantes suivantes : $\acute{E}_{0,2}$ 92°, F 62°. Il se présente sous forme de fines aiguilles blanches jaunissant très vite. Pour $C_4H_7ON$, calculé %, C 56,45; H 8,29; N 16,46; trouvé % C 55,95; H 8,24; N 16,45.

Le chlorhydrate d'amino-1 butyne-2 ol-4, hydrogéné à pression atmosphérique sur nickel de Raney, a absorbé la quantité d'hydrogène théorique. D'autre part, l'action méthylante de l'acide formique et du formol sur le même produit a conduit au diméthyl amino-1 butyne-2 ol-4, $\acute{E}_{0,8}$ 80°, $n_D^{20}$ 1,4760. Dérivé iodométhylé F 130°, déjà préparés dans notre laboratoire par d'autres voies (4), (5).

En traitant le chlorhydrate d'amino-1 butyne-2 ol-4 par un mélange d'acétate de soude et d'anhydride acétique pendant 1 h à température ordinaire, on obtient un dérivé monoacétylé; par contre, en le chauffant avec le même mélange pendant 2 h à reflux, on aboutit surtout au dérivé diacétylé. Les deux dérivés sont neutres au bleu de bromophénol, ce qui prouve qu'ils sont acétylés à l'amine. Le premier se laisse hydrogéner à température et pression ordinaires, en présence de nickel de Raney, sans subir de scission; le deuxième, par contre, au cours de son hydrogénation dans les mêmes conditions, subit une hydrogénolyse avec libération d'acide acétique, comme c'est généralement le cas pour les esters renfermant une liaison multiple en position 2-3 par rapport au carbone portant la fonction oxygénée (6).

La constitution des dérivés acétylés a été également confirmée par leurs spectres dans l'infrarouge, que nous devons à M. Henry.

Les deux dérivés acétylés obtenus sont donc :

Acétamino-1 butyne-2 ol-4 $HOCH_2C{\equiv}CCH_2NHCOCH_3$, $\acute{E}_{0,1}$ 160°, $n_D^{20}$ 1,4940. Pour $C_6H_9O_2N$, calculé %, C 56,68; H 7,14; N 11,02; trouvé %, C 56,10; H 7,39; N 10,88.

Acétamino-1 acétoxy-4 butyne-2 $CH_3CO_2CH_2C{\equiv}C\,CH_2NH\,CO\,CH_3$, $\acute{E}_1$ 152°, F (benzène) 85°. Pour $C_8H_{11}O_3N$, calculé %, C 56,79; H 6,55; N 8,28; trouvé C 56,94; H 6,84; N 8,19.

Les recherches sur les aminoalcools non saturés sont poursuivies.

(1) A. Marszak-Fleury, *Ann. Chim.*, 3, 1958, p. 656.
(2) J. Novak et O. Wichterle, *Coll. czech. chem. Comm.*, 15, 1950, p. 309.
(3) A. T. Terent'ev et M. A. Shalkina, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 55, 1947, p. 227.
(4) I. Marszak et A. Marszak-Fleury, *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1950 (5), p. 1305.
(5) M. Olomucki, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 192.
(6) I. Marszak, A. Marszak-Fleury et M. Koulkes, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1501.

(*Institut National de Recherche Chimique Appliquée, Annexe du Bouchet.*)

PÉTROGRAPHIE. — *La genèse de granites et de granodiorites à partir d'argiles.* Note de M. **Helmut G. F. Winkler**, présentée par M. Jean Wyart.

Les résultats expérimentaux de l'ultramétamorphisme des argiles illito-quartziques calcifères sont exposés. Ces résultats peuvent contribuer à l'explication de la formation des grands complexes de migmatites, granites et granodiorites.

1. Le problème de la genèse des granites est pour les géologues, l'un des plus importants problèmes à résoudre. Nous espérons que nos expériences qui seront exposées ici peuvent apporter leur part à la résolution de ce problème si difficile. Du simple fait que la quantité des granites et granodiorites est de deux fois supérieure à celle des roches gabbroïdes, il faut tirer la conclusion, qu'il est impossible que ces roches résultent uniquement de la cristallisation fractionnée d'un magma gabbroïde. D'après certaines hypothèses, jusqu'alors non vérifiées par des expériences, on suppose que les granites proviennent de roches sédimentaires. Aussi pour nos expériences avons-nous choisi des argiles composées d'illite et de quartz et contenant en plus de la calcite, car de telles argiles sont les sédiments les plus répandus. Nous avons ajouté à nos argiles un peu de sodium, avant tout pour atteindre la composition moyenne des argiles schisteuses, mais aussi pour tenir compte : 1° des solutions salines présentes dans les pores en grande profondeur et 2° de l'adsorption de sodium sur les minéraux argileux. Nous avons ajouté le sodium sous forme de chlorure. Au cours des expériences celui-ci se transforme d'après l'équation suivante : $2NaCl + H_2O = Na_2O + 2\,HCl$. Dans toutes nos expériences le sodium sert à la formation de l'albite dans les plagioclases.

2. Les expériences ont été faites dans des conditions isochimiques; la pression d'eau était toujours de 2 000 atm, la température maximale atteinte était de 810° C. Quand la température monte, diverses réactions ont lieu entre les différents minéraux du système, c'est-à-dire que les argiles sont métamorphosées ([1]), ([2]). Si la teneur en calcite présente dans les argiles ne dépasse pas les 10 %, alors le degré le plus élevé du métamorphisme est représenté par l'association des minéraux suivants : quartz + feldspath potassique + plagioclase + cordiérite + biotite. Une augmentation de la quantité de calcite primitivement présente dans l'argile entraîne une augmentation de la quantité des plagioclases aussi bien que de leur teneur en anorthite. Par contre, la quantité de la cordiérite diminue, tandis que la quantité de la biotite augmente aux dépens de celle du feldspath potassique par suite de la consommation du potassium pour la formation de la biotite. Au cours du métamorphisme, nos argiles illito-quartziques calcifères se sont transformées en une roche contenant des

minéraux d'un paragneiss. La composition chimique de ces paragneiss diffère essentiellement de celle d'un granite, étant donné qu'ils contiennent trop peu de $SiO_2$ et de $K_2O$ et trop d'$Al_2O_3$, de MgO et de CaO par comparaison avec un granite.

3. Si la température s'élève à 740° C, il se forme un liquide partiel, dit anatectique, dont la quantité augmente avec la température. Décrit brièvement, ce processus de la formation d'une phase liquide est le suivant : tout d'abord seul du feldspath potassique en plus du quartz entre en fusion, puis du plagioclase avec encore un peu de quartz à côté d'un peu de biotite et de cordiérite. Une partie du plagioclase, de la cordiérite, le cas échéant de la biotite et parfois même du quartz ne peuvent pas être liquéfiés et forment ainsi le résidu cristallin.

4. Les plagioclases n'entrent pas en fusion en une seule fois, mais fractionnément. Par exemple, dans une des séries d'expériences, le plagioclase, ayant eu avant l'anatexie (donc en dessous de 740° C) une teneur en anorthite de 39 %, celle-ci augmentait à 50 %, quand la température s'élevait à 780° C, et finalement à 65 % à une température de 810° C. En même temps la quantité des plagioclases, non dissous diminuait de 50 à 13 %, c'est-à-dire que 37 % étaient entrés en fusion. Il est important de souligner que les cristaux de plagioclases, bien que réduits quant à la quantité, sont devenus beaucoup plus riches en anorthite au cours de la formation des liquides anatectiques. Par conséquent, c'est le labrador qui constitue la partie la plus importante du reste non liquéfié au cours de l'ultramétamorphisme. Il est possible que certaines anorthosites aient pris naissance de cette manière.

5. La question qui nous intéressera le plus est celle de la composition chimique des liquides anatectiques formés. Elle est de tout premier ordre du point de vue de la pétrogénèse, étant donné que jusqu'à 810°, 50 à 80 % de la roche métamorphisée se sont liquéfiés au cours de l'ultramétamorphisme.

Si les argiles calcifères contenaient environ 1,8 % de $Na_2O$ (ce qui correspond aux données normales), alors à 780° C un liquide anatectique de composition granitique-aplitique se forme qui est pauvre en plagioclase. Mais déjà à 810° C le liquide a la composition d'un granite normal, c'est-à-dire environ 34 % de quartz, 31 % de feldspath potassique, 29 % de plagioclases (An 20) et 6 % de biotite. Si les argiles ne contenaient pas de calcite, il se forme également un liquide de composition granitique, mais à des températures plus basses, c'est-à-dire à environ 700° C ([2]).

6. Considérons maintenant les liquides anatectiques formés au cours de l'ultramétamorphisme des argiles calcifères dont la teneur en $Na^2O$ a été augmentée à 3 % environ. Dans ce cas, c'est déjà à 780° C qu'un liquide de composition granitique se forme qui devient granodioritique à 810° C. Si nous continuons à augmenter la température de 50 à 100° C, le caractère granodioritique de ces liquides ne change guère. Ils se composent

d'environ 23 % de quartz, 18 % de feldspath potassique, 47 % de plagioclase (An 36-39) et de 7 à 10 % de biotite.

Supposons que ces liquides anatectiques, dont la quantité peut atteindre 80 % du total, soient séparés de la partie non liquéfiée par des processus quelconques, alors ces liquides ne peuvent pas entrer en réaction avec le résidu cristallin et, par conséquent, doivent former après cristallisation les minéraux de granite ou de granodiorite. Dans le cas, où la séparation du liquide et du résidu ne se développe pas suffisamment il se forme des grandes masses de granites et granodiorites très homogènes.

Les résultats expérimentaux de l'ultramétamorphisme des argiles illito-quartziques, si répandues, donnent une possibilité d'explication de la formation des grands complexes de migmatites, de granites et granodiorites. Cet aspect de la genèse granitique est en bon accord avec les observations des géologues qui, très souvent ont constaté une liaison évidente du granite et du métamorphisme général.

(1) H. G. F. Winkler, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 13, 1957, p. 42-69.
(2) H. G. F. Winkler et H. von Platen, *Ibid., Acta*, 15, 1958, p. 91-112.

(*Université Marburg, Petrographisches Institut, Allemagne de l'Ouest.*)

## *Observations sur la Note précédente*, par MM. Jean Wyart et Germain Sabatier.

Il est à peine besoin de souligner l'intérêt des dernières recherches de M. H. G. F. Winkler dont la Note qui précède donne le résumé.

On savait déjà que des sédiments argileux chauffés à haute température sous forte pression d'eau subissent une transformation complète [1], [2]; il apparaît un liquide dont la composition est celle d'un mélange de quartz et d'orthose, l'alumine, le fer et le magnésium se concentrant dans des cristaux tels que la biotite, la cordiérite et même le spinelle. Ces expériences éclairaient le mode de formation des migmatites en montrant que la phase granitique qui imprègne ces roches n'a pas besoin de provenir de l'extérieur, mais peut prendre naissance par exsudation *in situ;* de plus la genèse de gros massifs homogènes pouvait s'expliquer par la collection et la remontée vers la surface de la phase liquide.

Toutefois le liquide silicaté prenant naissance dans ces expériences n'avait pas la composition exacte d'un granite; il lui manquait du calcium et du sodium. Le résultat capital des dernières recherches de H. G. F. Winkler est de montrer qu'en partant d'un sédiment un peu calcaire et imprégné de chlorure de sodium, c'est-à-dire en se rapprochant des conditions naturelles, on obtient un liquide de composition granodioritique, qui est celle de la grande masse des granites.

L'introduction du calcium à partir de carbonate de calcium, par décarbonatation constitue un mécanisme naturel. Il n'en est pas de même pour l'apport de sodium qui se ferait, selon H. G. F. Winkler, par dissociation de NaCl en $Na_2O$, et HCl qui serait éliminé. Ce mécanisme nous a paru si étrange que nous avons tenté d'en établir la réalité par une expérience plus simple : nous avons placé dans un autoclave à 500° C sous une pression d'eau de 1000 bars, un mélange de silice, d'alumine et de chlorure de sodium dans les proportions qui seraient nécessaires pour la formation d'albite. L'abondante cristallisation d'albite que nous avons observée confirme pleinement les observations de H. G. F. Winkler.

On soupçonnait depuis longtemps le sodium de l'eau de mer de pouvoir être réintroduit dans les roches métamorphiques, bouclant ainsi le cycle géochimique du sodium; cette idée est le pivot même de la théorie persédimentaire de W. Nieuwenkamp; mais on ne savait par quel mécanisme. Celui découvert par H. G. F. Winkler fournit le maillon qui manquait dans la fermeture du cycle du sodium.

Il est enfin probable que les émanations chlorhydriques des volcans, à première vue si surprenantes, sont également liées à ce type de réaction.

(1) H. G. F. WINKLER, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13, 1957, p. 42-69.

(2) J. WYART et G. SABATIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3371 et *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 82, 1959, p. 201-210.

GÉOLOGIE. — *Présence d'anticlinaux à noyau Qeupérien dans la dépression au Nord des Collines préjurassiennes et à l'Est de l'Ognon.* Note de MM. **Nicolas Théobald** et **Daniel Contini**, présentée par M. Paul Fallot.

La carte géologique au 80 000$^e$ de Montbéliard (n$^o$ 114), 2$^e$ édition, signale que la zone des collines préjurassiennes qui s'étend au Nord des derniers plis jurassiens est coupée par de nombreuses failles subméridiennes. Elles hachent la falaise médio-jurassique qui s'étend d'Héricourt à la vallée de l'Ognon. Les failles sont particulièrement fréquentes entre Grammont et Melecey. Des levers détaillés au 20 000$^e$ qui ont été effectués récemment ont montré que la tectonique de cette région était encore compliquée par la présence d'anticlinaux peu étendus, mais très accusés, dont le style tectonique évoque pour certains une montée diapyre du Keuper au sein des marnes liasiques.

De tels anticlinaux ont été relevés au Sud de Fallon, au Sud-Est de Melecey et à l'Est de Grammont.

*Anticlinal de « La Hye », cote* 356 *au Sud de Fallon.* — Située à une distance de 400 m au Sud-Sud-Ouest du clocher de Fallon, la butte du lieudit La Hye, centrée autour de la cote 356 (plan directeur au 20 000$^e$, Montbéliard 1-2, édit. 1956) domine d'une vingtaine de mètres les marnes liasiques l'environnant. Au point le plus élevé de la butte apparaissent les grès rhétiens, visibles sur une surface lenticulaire dont le grand axe, de direction Sud-Ouest-Nord-Est, s'étend sur 150 m environ, tandis que le petit axe montre du Rhétien sur à peine 30 m. De toutes parts ce Rhétien est entouré de calcaires à Gryphées dont la structure en dôme est bien visible. D'anciennes carrières situées sur les pentes nord-ouest et sud-est montrent des pendages de l'ordre de 30$^o$ vers le Nord-Ouest et respectivement, vers le Sud-Est. Très rapidement, le calcaire à Gryphées prend un pendage très faible, comparable à celui de l'ensemble des couches de ce paysage à structure tabulaire.

La butte de La Hye au Sud de Fallon présente donc une structure anticlinale; c'est une sorte de dôme allongé, peu étendu, qui ne montre pas de complication particulière.

*Anticlinal de Charmoille, cote* 356, *au Sud de Melecey.* — Située à une distance de 650 m environ au Sud du clocher de Melecey, la colline de Charmoille, centrée autour de la cote 356 (même plan directeur) domine la vallée de Fallon-Melecey de 40 m environ, tandis que vers l'Est elle se rattache en éperon à un talus de Lias moyen, dont elle est d'ailleurs séparée par une faille subméridienne. Deux autres failles de direction Sud-Sud-Ouest-Nord-Nord-Est découpent la colline.

Le Sinémurien calcaire forme des plaquages discontinus autour de la

butte. On le repère notamment de part et d'autre de la cote 356 où il accuse des pendages opposés : vers l'Ouest au Nord-Ouest, vers l'Est au Nord-Est. A l'intérieur de ces plaquages et sur le versant sud de la butte apparaissent les grès rhétiens. Enfin les marnes rouges du Keuper supérieur existent au point culminant de la butte, à la cote 256.

Les pendages qui ont pu être relevés dans le calcaire à Gryphées en plusieurs points autour de la butte montrent la structure générale en dôme. Mais la présence de failles l'a découpée en lanières étroites. La présence de Keuper en une sorte de pointement au sommet de la butte suggère l'hypothèse d'une montée diapyre des marnes du Keuper le long des failles.

*Anticlinal de « Sur la Côte » à l'Est de Grammont.* — Située à une distance moyenne de 300 m environ à l'Est du clocher de Grammont, la butte du lieudit « Sur la Côte » s'étire en direction Nord-Est vers le lieudit « En Suchot ».

En ce dernier point existe un affleurement isolé et réduit de calcaire à Gryphées. Celui-ci est mieux représenté autour du lieudit « Sur la Côte » où on le reconnaît sur le versant nord-ouest avec un pendage d'une dizaine de degrés vers la même direction, sur le versant sud-est avec un pendage très fort (40°) vers l'Est, enfin sur le versant sud-ouest où il accuse un léger pendage (2°) vers le Sud. Les grès rhétiens et même les marnes vertes du Keuper affleurent sur l'arête de la butte.

Notons qu'une faille subméridienne affecte en partie le flanc sud-est de la butte.

La butte « Sur la Côte » présente donc aussi une structure anticlinale, compliquée par une faille et la montée, sans doute diapyre, du Keuper.

*En conclusion,* la structure tectonique de la dépression liasique située au Nord de la falaise médio-jurassique des collines préjurassiennes présente non seulement de nombreuses failles mais encore des anticlinaux très courts, d'orientation Sud-Ouest-Nord-Est ou Sud-Sud-Ouest-Nord-Nord-Est. La complexité de certains de ces anticlinaux peut être en relation avec une ascension diapyre du Keuper sous-jacent.

GÉOLOGIE. — *Sur le Quaternaire marin de Tarente (Italie).* Note (*) de M. Marcel Gigout, présentée par M. Paul Fallot.

On identifie à Tarente cinq des six pulsations transgressives connues dans le Quaternaire marin en Méditerranée et au Maroc; on propose une terminologie commune. A Tarente, les Strombes persistent dans trois pulsations de la mer.

M. Gignoux admettait, dans sa thèse, que le rivage des couches à Strombes du Mare Piccolo, la mer intérieure de Tarente, est à 30-35 m; sa coupe-type est celle de la ferme San Pietro, où il voyait un passage latéral entre le « tufo mazzaro » à Strombes, qui borde la mer intérieure, et la « panchina » qui s'étend plus loin et monterait jusqu'à 35 m. De fait, il semble bien y avoir continuité entre ces deux formations d'aspects différents, et j'ai cherché en vain, tout autour du Mare Piccolo, la preuve d'un encastrement, d'une falaise morte, ou d'un simple ravinement entre les deux. Malgré tout, je suis arrivé à l'opinion que le rivage le plus élevé des couches à Strombes est ici à 20 m. Voici mes principales raisons.

1. Il n'y a pas de Strombes dans la « panchina ». Les gisements de Strombes connus ici sont tous au-dessous de 20 m; le plus élevé que j'aie trouvé personnellement est à 15 m, à la Case d'Aïala; or, les Strombes pullulent souvent dans les formations *littorales*, de plages vraies.

2. La « panchina » se poursuit jusqu'à l'altitude 50 m, au Nord de la ferme San Pietro.

3. Les différences de faciès et d'épaisseur entre la « panchina » et les couches à Strombes juxtaposées à la ferme San Pietro sont trop importantes pour être compatibles avec un passage latéral.

4. Au contraire, on peut voir de part et d'autre de la ferme San Pietro le calcaire semi-récifal à Strombes s'amincir puis disparaître en biseau, à l'altitude de 20 m, entre le calcaire crétacé et des limons continentaux : à 700 m Nord-Est de Casa d'Aïala, et sur la nouvelle route à 1500 m Ouest de la ferme San Pietro.

M. Gignoux avait déjà réuni des arguments en faveur d'un niveau à Strombes de 15-20 m, qu'il croyait distinct de ses couches à Strombes de 30-35 m. J'ai cherché à revoir ces arguments. La coupe d'Il Fronte n'est plus accessible et d'ailleurs ce promontoire ne dépasse pas l'altitude 10 m; celle de la gare de Tarente doit être modifiée, comme nous le verrons; celle de Bagnara, complétée récemment par A. C. Blanc [1], prouve l'indépendance stratigraphique des argiles de Tarente et d'un niveau à Strombes. Ceci est à retenir : dans toute la portion nord-ouest du littoral du Mare Piccolo, un horizon continental sépare les argiles de Tarente des couches à Strombes, qui culminent à 20 m.

5. Au Sud-Est du Mare Piccolo, la « panchina » forme le plateau de Pulsano, d'altitude maxima 40 m. J'ai montré [2] qu'à Torre Castellucia

cette « panchina », nommée Quaternaire 1, est rongée par le *rivage de* 20 m, du Quaternaire 2. On remarquera qu'à cet endroit il paraît bien y avoir continuité dans la corniche entre les calcaires des deux épisodes juxtaposés presque au même niveau; et cependant l'un ravine l'autre; on comprend qu'une disposition semblable entre la « panchina » et le « tufo mazzaro » puisse échapper à l'examen en l'absence de coupe fraîche autour du Mare Piccolo.

Pour ces raisons, je pense que la « panchina » et la majeure partie des argiles de Tarente sous-jacentes, appartiennent au Quaternaire 1, tandis que les couches à Strombes du rivage de 20 m sont le Quaternaire 2.

Revenons à la coupe de la gare de Tarente. Depuis que M. Gignoux l'a levée, des terrassements ont fait apparaître, en contrebas du Quaternaire 2, une plage fossile encastrée dans les argiles de Tarente, à l'altitude maximale 6-7 m. Sur cette plage reposent des grès dunaires; l'ensemble correspond aux grès grossiers de M. Gignoux. On a donc à l'entrée du Mare Piccolo un témoin du Quaternaire 3 de Pulsano ([2]).

Je pense qu'il convient d'attribuer au Quaternaire 4, c'est-à-dire à l'Ouljien, la marne semi-récifale à Strombes qui forme une petite avancée à 1000 m Sud-Ouest de la pointe d'Il Fronte : elle ne dépasse pas l'altitude 3 m, et porte une croûte calcaire plus légère que celle du niveau à Strombes de la cote 11 voisine.

La synthèse des renseignements obtenus à Tarente, du Mare Piccolo et du littoral de Pulsano, aboutit à distinguer cinq épisodes dans le Quaternaire marin. Le Quaternaire 1 ou ancien, comprenant vraisemblablement la masse principale des argiles de Tarente, puis la « panchina » et autres calcaires zoogènes du plateau de Pulsano. Les Quaternaires 2, 3 et 4, qui ont ici actuellement leurs rivages aux altitudes de 20, 6-8 et 2-3 m. Enfin le Flandrien ou Versilien, rivage de 1-2 m.

Comparons le Quaternaire marin de Tarente à celui de la Méditerranée occidentale et du Maroc. Il ne saurait plus être question d'utiliser les altitudes des rivages de maximum de transgressions, hors des limites locales. On se basera principalement sur le nombre des pulsations transgressives, les faciès des dépôts continentaux et des croûtes calcaires associés. Le Flandrien ou Versilien est assez facile à isoler, et connu en de nombreux endroits; il ne porte généralement pas de croûte; remarquons qu'il contient des Strombes à Alicante et au cap de Salou (Espagne). La pulsation immédiatement antérieure, où les Strombes sont fréquents en Méditerranée occidentale, a laissé des traces fraîches, nombreuses; une croûte en couvre souvent les dépôts; c'est l'Ouljien. A Tarente, deux pulsations précédentes, les Quaternaires 2 et 3, avec apparition des Strombes au Quaternaire 2; il semble bien que les gisements à Strombes soient rares dans ces deux épisodes en Méditerranée occidentale. En Sicile, au Maroc atlantique, etc., on connaît bien deux autres épisodes quaternaires plus anciens, le Calabrien et le Sicilien, tandis qu'à Tarente un seul est iden-

tifié (notre Quaternaire 1). Le tableau suivant résume la comparaison entre les séries de pulsations quaternaires à Tarente et au Maroc atlantique.

| Terminologie proposée. | Altitude des rivages maximales (m). | | |
|---|---|---|---|
| | Casablanca. | Rabat. | Tarente. |
| Flandrien = Versilien | — | 2 | 1-2 |
| Ouljien | 5-8 | 5-8 | 2-3 |
| épisode de Kébibat ([3]) | 20 ? | 15-20 | 6-7 |
| Anfatien (Biberson, 1958) | 30 | 25-30 | 20 |
| Sicilien | 60 | 40 | ? 50 |
| Calabrien | 120 env. | 60 | |

Le Tyrrhénien étant l'époque des couches à Strombes en Méditerranée englobe les quatre derniers épisodes, étant entendu que les Strombes y ont eu leur apogée à l'Ouljien.

(*) Séance du 25 janvier 1960.
([1]) *IVe Congrès I. N. Q. U. A.* Excursion Abruzzes, Pouilles, Salerno, 1953, p. 23,
([2]) M. Gigout, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1363; c'est le quatrième épisode de Rabat, visible surtout à Kébibat, faubourg de la ville.
([3]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 881.

*(Faculté des Sciences, Lyon.)*

GÉOLOGIE. — *Découverte de lœss et d'une ancienne vallée remblayée dans le cours inférieur du Séfid-Roud (versant nord de l'Elbourz (Iran)*. Note (*) de M. **Reynold Barbier**, transmise par M. Léon Moret.

Un épais manteau de lœss, non encore signalé, masque presque complètement un ancien cours du Séfid-Roud passé jusqu'ici inaperçu, qui est en rapport avec les oscillations quaternaires de la proche Caspienne.

La basse vallée du Séfid-Roud qui débouche sur la plaine côtière de la Caspienne à environ 20 km au Sud-Est de la ville de Recht, présente deux particularités notoires.

*Le lœss*, qui n'avait été signalé jusqu'ici au Guilan qu'en un point, à Séfid-Katala (R. Furon, 1941, p. 404) tapisse les versants de la basse vallée où il forme des falaises particulièrement caractéristiques, en bordure de la route, près de Tarik et d'Eskolak. Il s'agit d'un lœss fin, brunâtre, très homogène sur toute sa hauteur et contenant plusieurs espèces d'Hélicidés. On le rencontre, masquant souvent de façon totale les terrains plus anciens, depuis le niveau du Séfid-Roud (160) jusque vers la cote 400. C'est donc un élément très important de la géologie de cette basse vallée et qui était pratiquement ignoré jusqu'ici.

*Un ancien cours du Séfid-Roud* constitue la deuxième nouveauté pour cette région et même, à ma connaissance, pour la chaîne elle-même de l'Elbourz.

Dans la basse vallée, il a fallu les études de détail d'un projet de tunnel [1] pour que cet ancien cours, la plupart du temps masqué par le lœss, puisse être mis en évidence. En certains points dégagés de lœss, mon attention a cependant été attirée par l'existence d'alluvions à gros blocs reposant sur le substratum rocheux. L'exploration systématique des affluents de rive gauche du Séfid-Roud montra qu'effectivement on avait affaire (malgré les lacunes d'observations dues au lœss) à un ancien cours remblayé situé à l'Ouest de l'actuel.

Il est ainsi apparu que le secteur plus étroit de la vallée dans la région de Tarik est un secteur épigénique. L'entrée de l'ancien cours fut alors facile à trouver : elle se situe en rive gauche du Séfid-Roud, à l'amont du secteur étroit qui débute à 6 km au-dessus de Tarik par une petite gorge calcaire (Crétacé supérieur) caractéristique; on voit très bien là les alluvions anciennes former, sur plusieurs centaines de mètres de large, la totalité du versant jusqu'au niveau des alluvions actuelles.

A l'aval, les deux cours se rejoignent vers Emmam Zadeh Hachem où le cours actuel s'élargit de ce fait. Mais le lœss est trop abondant pour que le tracé de l'ancien cours puisse être mis en évidence avec autant de

précision qu'à l'amont : néanmoins, on peut évaluer à 8 ou 9 km de long l'ancien cours qui longe ici le cours actuel épigénique.

De ce fait, le tunnel étudié risquait de traverser sur une longueur assez importante des alluvions et non du rocher : un sondage (SR 4) est venu confirmer ce risque (en même temps que l'existence de l'ancien cours) en descendant à près de 20 m au-dessous du Séfid-Roud sans rencontrer le rocher; l'ancien cours, vers la cote 200, aurait ainsi environ 1400 m de largeur.

Ajoutons que ce fait n'est pas particulier à la basse vallée : beaucoup plus à l'amont, à Gandja, on observe aussi magnifiquement l'ancien cours remblayé, large de plus de 1 km, bordé de part et d'autre par ses anciens versants rocheux dans un long éperon de rive droite que contourne le Séfid-Roud. Plus à l'amont encore, on observe des restes d'anciens talwegs remblayés en pleine montagne et à plusieurs centaines de mètres au-dessus du talweg actuel, ce qui incite à penser à des mouvements tectoniques récents.

*La genèse de cette épigénie* ne peut être expliquée, comme pour celles des Alpes, par des phénomènes glaciaires. En effet, l'extension des glaciers dans l'Elbourz n'a jamais, semble-t-il, été considérable au Quaternaire (*voir* R. Furon et A. Rivière).

On sait, par contre (R. Furon, 1941 et 1959), que le niveau de la Caspienne a beaucoup varié au Quaternaire et même aux temps historiques. Il semble donc qu'on puisse envisager le schéma suivant :

— creusement de l'ancien cours dans l'interglaciaire Riss-Würm;

— comblement pendant la glaciation Würm-Vistule durant laquelle la Caspienne aurait monté de 100 m au moins;

— creusement de la vallée actuelle et dépôt du lœss de ses versants dans la période post-glaciaire et peut-être encore historique (la Caspienne aurait été à — 56 m au VII^e^ siècle encore);

— remblayage partiel du cours actuel (57 m d'alluvions au sondage T 6) durant la remontée de la Caspienne à sa cote actuelle de — 26 m.

Mais ceci n'est peut-être pas suffisant pour expliquer des remblayages à des cotes élevées et il y aurait lieu, alors, de faire intervenir des mouvements tectoniques récents de l'Elbourz, souvent évoqués par A. Rivière, et admis par H. Rieben près de Téhéran (H. Rieben, 1953, et renseignement oral).

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) Étude effectuée avec la Société grenobloise d'aménagements hydrauliques (S.O.G.R.E.A.H.).

(2) R. Furon, *Mém. Mus. Hist. Nat.*, Paris, 7, 1941.

(3) R. Furon, *La Paléogéographie*, Payot, Paris, 1959, 2e édit.

(4) H. Rieben, *Bull. Univ. Lausanne*, n° 105, 1953.

(5) A. Rivière, *Rev. Géogr. phys. et Géol. dyn.*, 7, fasc. 1 et 2, 1934.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution cytologique du méristème apical d'un Blé de printemps* (Triticum vulgare *Vill., var. Vilmorin Werna*). Note de M[lle] **Nicole Poux**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude cytologique du méristème apical d'un Blé de printemps confirme l'existence pendant la phase végétative, d'un anneau initial organogène subapical très méristématique, et d'une zone apicale beaucoup plus vacuolisée, et moins active. Lors du passage à l'état floral, cette zone subit une dédifférenciation profonde qui traduit cytologiquement sa réactivation.

La cytologie du méristème apical de *Triticum vulgare* est assez mal connue malgré les publications récentes de Hrsel [1] et de Sosnová [2]. Il était nécessaire d'entreprendre chez le Blé, une étude précise des différentes inclusions cytoplasmiques et de leur évolution.

Dans les régions méristématiques, les noyaux volumineux contiennent en général plusieurs nucléoles; le cytoplasme est dense, et les inclusions qu'il renferme sont fines et nombreuses, ce qui rend leur interprétation délicate.

Pendant la phase végétative (*pl.* I, *schéma de localisation a*), la zone apicale (*pl.* I, *fig.* 1) présente de nombreuses vacuoles globuleuses (*v*). Le chondriome est constitué essentiellement de petites mitochondries punctiformes ou en bâtonnets (*mi*), et de quelques éléments allongés et flexueux (*ch*) résultant de l'association de deux ou plusieurs bâtonnets. Enfin, une observation attentive permet de déceler quelques leucoplastes vésiculisés mais non amylifères (*lp*) dont la membrane plastidale, partiellement submicroscopique, se condense par place, soit sous forme d'anneau incomplet, soit en calottes, soit en granules; ce qui les rend souvent difficiles à distinguer des chondriosomes. Sur les flancs de l'apex (*pl.* I, *fig.* 2), la taille des vacuoles (*v*) se réduit, surtout au voisinage du primordium foliaire (*pl.* I, *fig.* 3), où elles sont petites et rares surtout dans les assises externes. Certaines vacuoles de la zone superficielle de l'apex contiennent des précipités très chromophiles (ex. *pl.* I, *fig.* 1 et 3, *pv*). D'autre part, les chondriosomes conservent dans toute cette zone un aspect sensiblement identique, et les leucoplastes (*lp*) persistent même dans les régions les plus méristématiques (*pl.* I, *fig.* 3). Outre la vacuolisation de ses cellules, le méristème médullaire est caractérisé par la présence d'amyloplastes (*pl.* I, *fig.* 4 et 5, *ap*, *lpa*); l'amidon peut apparaître (*pl.* I, *fig.* 4), soit dans des leucoplastes déjà vésiculisés (*lpa*) au contact de la membrane plastidale, soit dans des éléments fins identiques en apparence aux chondriosomes (*ap*). Les volumineux amyloplastes présentent souvent un centre plus clair (*pl.* I, *fig.* 5, *ap*).

Les modifications morphologiques qui accompagnent le passage à l'état floral sont marquées par une dédifférenciation de la zone apicale.

Dans un jeune méristème inflorescentiel (cf. *pl.* I, *schéma b*), les cellules apicales (*pl.* I, *fig.* 6) ne possèdent que de très petites vacuoles ($v$) dispersées dans le cytoplasme; par contre, les chondriosomes et les leucoplastes (*mi*, *ch*, *lp*) sont très abondants. Dans les cellules subapicales des flancs (*pl.* I, *fig.* 7), le nombre et surtout la taille des vacuoles ($v$) augmentent; sous les deux assises superficielles (*T*, *ST*) elles sont importantes dans les cellules qui vont donner naissance aux épillets par des divisions périclines. Dans les épillets en formation (*pl.* II, *fig.* 9), la vacuolisation régresse, en particulier dans les cellules initiales profondes. Les cellules de la bractée abortive (*pl.* II, *fig.* 10) se distinguent au contraire par une vacuolisation accrue. Mais l'allongement de l'apex est essentiellement marqué par l'apparition de nouveaux petits plastes (*pl.* I, *fig.* 8, *p*) dans des cellules déjà amylifères du méristème médullaire, indépendamment des leucoplastes déjà reconnaissables, amylifères ou non. Ces plastes se forment à partir d'éléments granuleux en apparence identiques à des mitochondries, dont ils ne se distinguent que lorsqu'ils atteignent un diamètre plus élevé, par leur forme lenticulaire. Ces divers types de plastes coexistent en général dans les mêmes cellules (*pl.* I, *fig.* 8, *p*, *ap*, *lp*), bien que souvent l'un des types devient prépondérant. De plus, à un stade donné, l'abondance de chacun d'eux varie beaucoup avec les individus.

Dans les méristèmes inflorescentiels plus avancés (*pl.* II, *schéma c*), le cytoplasme des cellules apicales (*pl.* II, *fig.* 11) semble s'appauvrir en éléments figurés : ceux-ci ne comprennent que des mitochondries (*mi*), et des petits leucoplastes (*lp*). Dans les initiums d'épillets (*pl.* II, *fig.* 12), l'amylogenèse atteint les cellules initiales profondes (*ap*). Les primordiums d'épillets présentent une zone superficielle (*pl.* II, *fig.* 13) uniformément méristématique : les vacuoles ($v$) sont réduites, bien que le chondriome soit relativement bien différencié avec des chondriosomes associés en chaînettes (*ch*), et des leucoplastes (*lp*) relativement volumineux. A

## EXPLICATION DES PLANCHES.

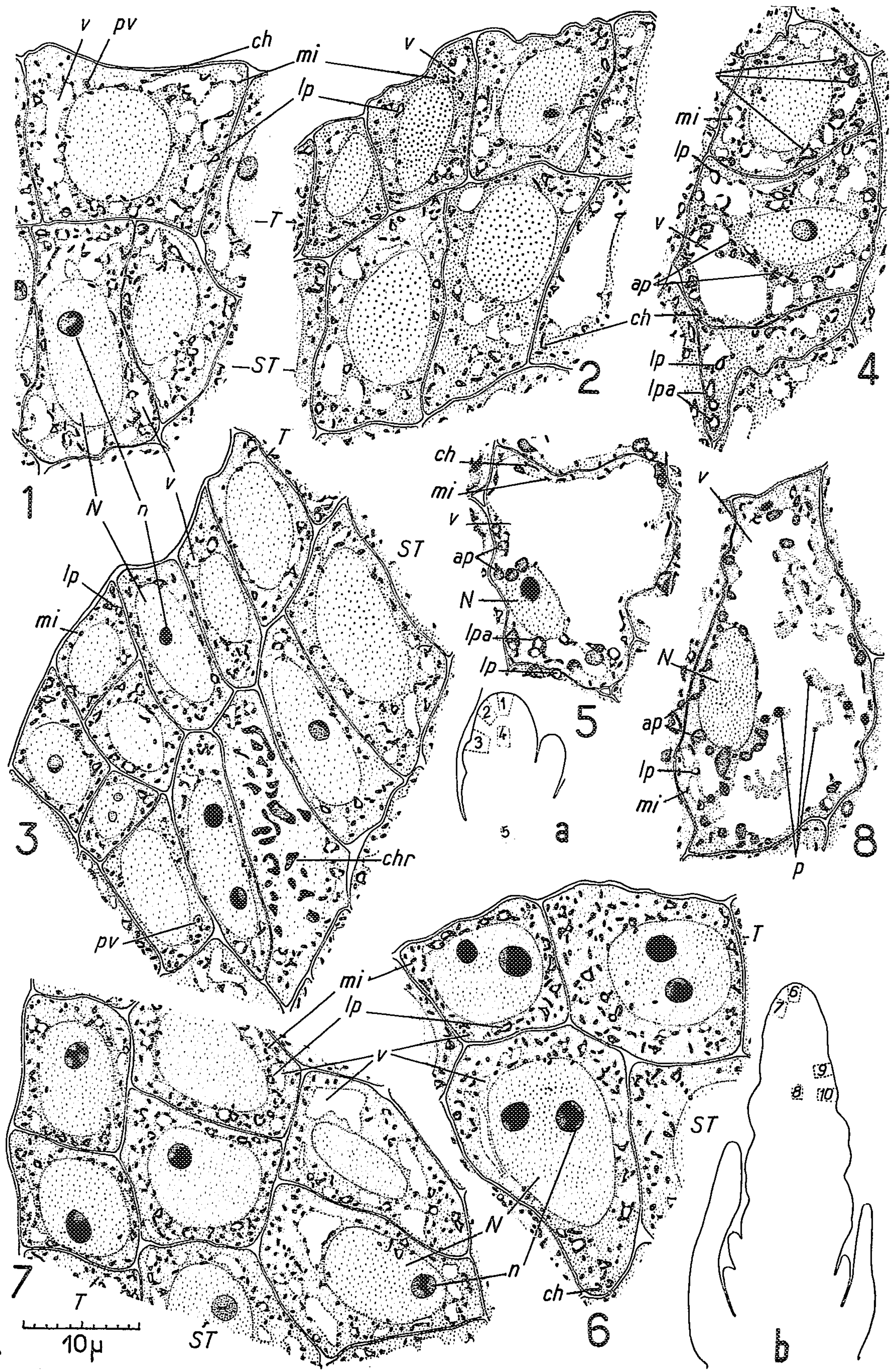
Regaud. Mac Manus. Hématoxyline; épaisseur des coupes : 2 μ.

*T*, *tunica* et ses dérivés; *ST*, assise sous-tunicale et ses dérivés; *N*, noyau; *n*, nucléole; *v*, vacuole; *pv*, précipité vacuolaire; *mi*, mitochondrie; *ch*, chondrioconte; *lp*, leucoplaste; *ap*, amyloplaste; *lpa*, leucoplaste amylifère; *p*, plaste non vésiculisé; *pac*, plaste amylifère devenant chlorophyllien; *chr*, chromosomes.

### PLANCHE I.

Schéma *a* : Apex végétatif lors de la formation du primordium de la 7e et dernière feuille; fig. 1 : Cellules de la zone apicale; fig. 2 : Cellules du flanc de l'apex; fig. 3 : Sommet du dernier primordium foliaire; fig. 4 : Sommet du méristème médullaire; fig. 5 : Cellule du méristème médullaire au niveau de l'insertion de la 5e feuille. — Schéma *b* : Jeune apex inflorescentiel ayant initié neuf épillets; fig. 6 : Cellules apicales du méristème d'inflorescence; fig. 7 : Cellules subapicales superficielles là où va s'initier le 10e épillet; fig. 8 : Cellules du méristème médullaire au niveau de l'initium du 7e épillet.

PLANCHE I.



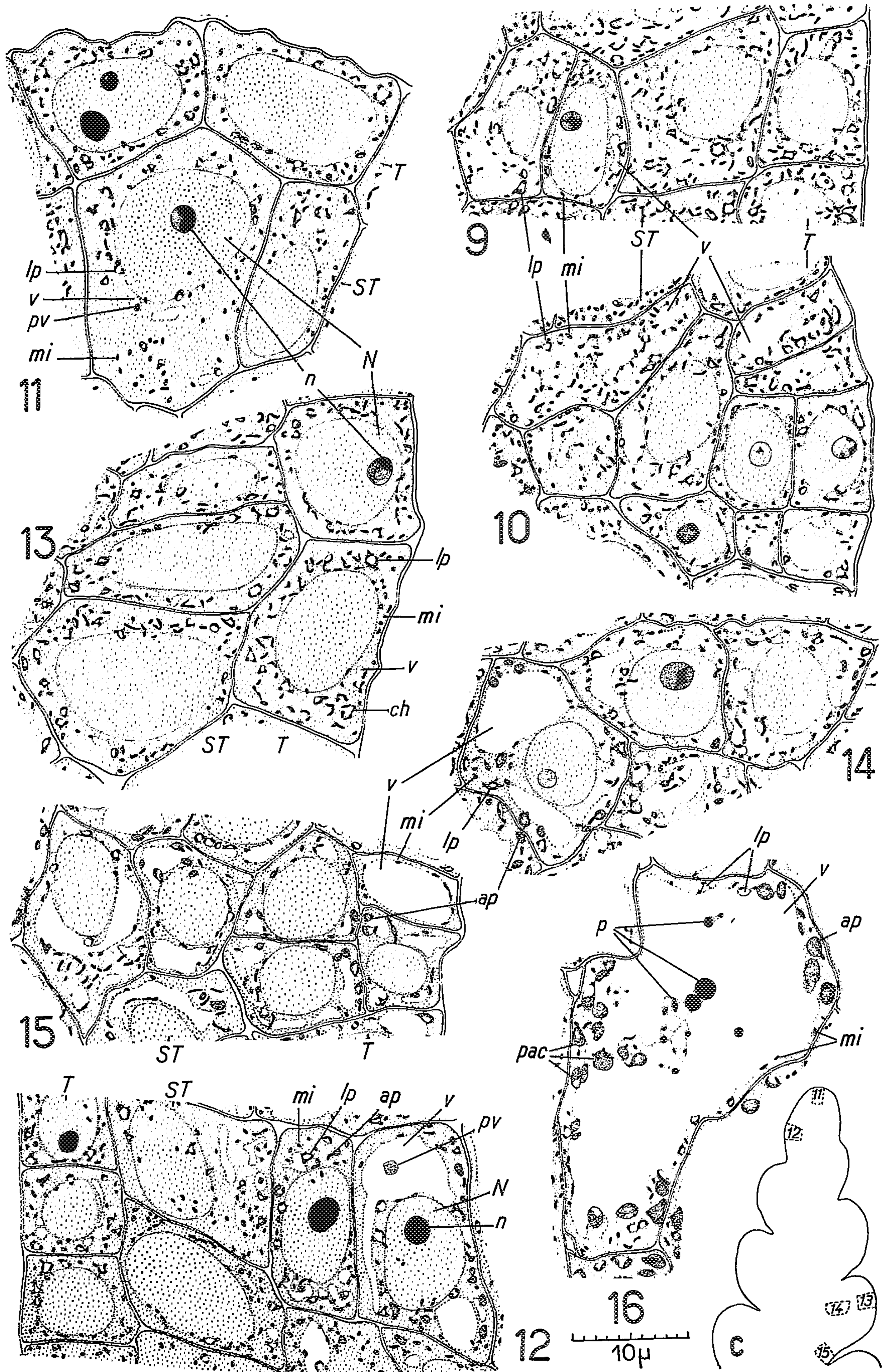

9
10
11
12
13
14
15
16
lp
v
pv
mi
n
N
T
ST
ch
ap
p
pac
10µ
c

PLANCHE II.

Fig. 9 : Cellules de l'initium du 7e épillet; fig. 10 : Cellules de la bractée abortive du même épillet. — Schéma *c* : Sommet d'apex inflorescentiel plus avancé, ayant initié 15 épillets; fig. 11 : Cellules apicales; fig. 12 : Cellules de l'initium du 15e épillet; fig. 13 : Cellules sommitales du primordium du 10e épillet; fig. 14 : Cellule médullaire du même primordium; fig. 15 : Cellules de la bractée abortive du même épillet; fig. 16 : Cellule médullaire au niveau du 2e épillet.

partir de la quatrième assise cellulaire, se différencie un méristème médullaire (*pl.* II, *fig.* 14) assez semblable à celui de l'axe : les cellules disposées en files se vacuolisent, et les plastes se chargent d'amidon. A la base du primordium d'épillet, dans les cellules vacuolisées de l'initium abortif de bractée (*pl.* II, *fig.* 15) les amyloplastes (*ap*) envahissent même les assises externes (*T*). Dans les cellules médullaires, et dans celles de la bractée, on peut également trouver des petits plastes lenticulaires. A la base du jeune épi, les volumineux amyloplastes sont le siège de transformations importantes : les condensations locales de la membrane plastidale s'accentuent et les plastes se chargent de chlorophylle; celle-ci apparaît à la périphérie sous forme d'un croissant gris qui encercle peu à peu la zone amylifère (*pl.* II, *fig.* 16, *pac*). Les jeunes plastes issus d'éléments granuleux (*p*) s'en distinguent aisément par leur forme lenticulaire parfaite, et leur chromophilie intense.

Pendant la phase végétative, la vacuolisation de la zone apicale, contrastant avec l'état plus méristématique des flancs sur lesquels naissent les initiums foliaires, suggère l'existence d'une zone apicale inactive, et d'un *anneau initial* subapical. Lors du passage à l'état floral, la dédifférenciation profonde des cellules de la zone apicale traduit la réactivation de ce territoire qui constitue le *méristème d'attente*.

L'évolution cytologique du méristème apical de *Triticum vulgare*, confirme les résultats obtenus par l'étude de l'activité mitotique ([3]) et de la répartition des ribonucléoprotéines ([4]).

([1]) I. Hršel, *Folia biol.*, *Ĉeskosl.*, 2, 1956, p. 371-374.
([2]) V. Sosnová, *Folia biol.*, *Ĉeskosl.*, 2, 1956, p. 364-370.
([3]) R. Buvat, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1989.
([4]) N. Poux, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 585.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Mode d'action des ultrasons sur le pouvoir réducteur de cellules végétales.* Note (*) de M. **Robert Pfirsch**, présentée par M. Roger Heim.

On démontre que dans le test étudié, l'action des bulles de cavitation est de nature mécanique : des phases gazeuses préformées sont aussi actives que les bulles de cavitation; l'action des bulles persiste malgré l'inhibition de leur effet chimique par la présence de gaz carbonique ou d'hydrogène.

Dans une feuille d'*Elodea* traitée aux ultrasons, en l'absence de cavitation, certaines cellules subissent des perturbations tant d'ordre mécanique (tourbillons cytoplasmiques, émulsion) que d'ordre chimique (inhibition partielle du pouvoir réducteur). Cette action est comparable à celle produite par des bulles de cavitation, elle est due à la présence des lacunes aérifières de la feuille [1]. Dans le cas d'une feuille de *Mnium*, une bulle gazeuse préformée se trouvant au contact des cellules déclenche dans celles-ci, sous l'effet de l'irradiation, des tourbillons intenses [2]. Nous avons repris cette expérience sur feuilles de *Mnium* en prenant comme test le pouvoir réducteur des cellules. Après traitement aux ultrasons les feuilles sont montées sur lame dans une solution à 10 % de nitrate d'argent. La réduction se manifeste par le noircissement plus ou moins intense des cellules. Les résultats sont les mêmes, qu'il s'agisse de la réaction de Molisch, réduction au niveau des plastes, ou de la réduction par les autres constituants cellulaires : cytoplasme et vacuoles. Dans ce dernier cas, des mesures microcolorimétriques sont plus facilement réalisables et reproductibles avec plus de précision; de ce fait nos expériences portent sur le pouvoir réducteur de l'ensemble du contenu cellulaire.

Une feuille de *Mnium* est montée dans de l'eau entre deux lamelles couvre-objet. Au cours de ce montage on cherche à inclure une petite bulle gazeuse entre la feuille et une des deux lamelles. Cet ensemble est placé dans une cuve d'eau soumise aux ultrasons de 350 kc durant 5 mn. L'intensité est suffisante pour provoquer la cavitation de l'eau de la cuve. Après irradiation nous comparons le pouvoir réducteur des cellules qui se trouvent au voisinage de la bulle à celui des autres cellules de la feuille. Les cellules voisines de l'emplacement de la bulle restent claires par rapport aux autres, dans la région de la bulle le pouvoir réducteur des cellules a été partiellement inhibé. Le reste de la feuille a été protégé de l'action des bulles de cavitation extérieures par les lamelles en verre, entre les deux lamelles la cavitation ne se produit pas en raison de la faible épaisseur de liquide. Ce résultat, comparable à celui obtenu sur une feuille d'*Elodea*, nous permet d'affirmer qu'une phase gazeuse préformée produit sur le pouvoir réducteur des cellules le même effet que les bulles de cavitation.

Dans le cas des bulles de cavitation, on est tenté de considérer l'action

comme étant de nature chimique. Les effets d'oxydation peuvent être inhibés par la présence d'hydrogène sous forme de gaz dissous. Le gaz carbonique produit le même effet et en plus atténue l'action mécanique des bulles. Nous cherchons à vérifier l'action de ces gaz sur le test choisi en répétant l'expérience, sur des feuilles de *Mnium*, dans les trois conditions suivantes : traitement en eau naturelle, traitement en eau dégazée puis saturée en gaz carbonique, traitement en eau enrichie en hydrogène. L'irradiation à 350 kc dure 10 mn à une intensité supérieure au seuil de cavitation. La température est maintenue au voisinage de 25° par réfrigération. Voici les résultats obtenus dans les trois conditions, chaque expérience étant répétée six fois :

| Feuilles. | | | | | | | Moyennes. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Témoins non traités | 28 | 27 | 30 | 29 | 28 | 29 | 28,5 |
| Traités en eau naturelle | 16 | 14 | 14 | 16 | 15 | 14 | 14,8 |
| » en présence de $CO_2$ | 18 | 20 | 19 | 18 | 20 | 20 | 19,1 |
| » en présence d'hydrogène | 16 | 16 | 15 | 14 | 15 | 15 | 15,1 |

Les nombres obtenus après traitement en présence d'hydrogène et ceux relevés en eau naturelle ne présentent pas de différence significative : il ne s'agit donc pas d'un effet chimique, un effet mécanique primaire est possible. Dans le cas du traitement en présence de gaz carbonique les valeurs sont significativement distinctes des deux autres cas : l'action chimique étant exclue et l'effet mécanique atténué, ce résultat confirme la conclusion précédente.

Ces diverses expériences montrent que les ultrasons agissent sur le pouvoir réducteur des cellules végétales par l'intermédiaire d'une phase gazeuse : bulle de cavitation ou bulle préformée. L'action chimique déclenchée n'est pas un effet direct de cavitation, elle est vraisemblablement consécutive à une action primaire d'ordre mécanique.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1956, p. 2361.

(2) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 349.

PHYSIQUE VÉGÉTALE. — *Polarisation phototactique du protoplasme dans les cellules épidermiques d'*Aponogeton distachyus *L.* Note (*) de M. **Igor Mouravieff**, présentée par M. Roger Heim.

Les observations effectuées par l'auteur sur les cellules épidermiques des pièces foliaires exposées aux radiations de longueur d'onde faible, moyenne et grande, du spectre visible montrent que les mitochondries et les autres granules cellulaires s'accumulent dans la partie inférieure de la cellule soumise aux radiations bleues, mais non dans le vert ou le rouge. L'auteur a vérifié que les plastes des cellules épidermiques se placent contre les parois anticlines dans les radiations bleues.

Les propriétés phototactiques des chloroplastes ont été sérieusement étudiées et le rôle des diverses régions du spectre assez exactement précisé [1], [2], [3], [4]. Par contre, l'influence de la lumière sur les mouvements d'autres organites cellulaires en dehors du noyau, de même que sur l'hyaloplasme est encore pratiquement ignorée. Les observations que nous avons effectuées ne concernent pas l'accélération ou le ralentissement par la lumière de mouvements protoplasmiques déjà existants ou du déclenchement de la photodinèse, mais bien d'une accumulation lente et durable dans certaines régions de la cellule, qui, à notre connaissance, n'a pas été encore signalée.

Cette polarisation du protoplasme des cellules épidermiques de plantes supérieures est passée inaperçue probablement parce que les auteurs ont étudié surtout des cellules à chloroplastes volumineux, — cellules d'Algues ou de plantes vasculaires submergées — et ont rattaché les déplacements parfois observables à la migration des plastes. Pour bien mettre en évidence les déplacements autonomes du protoplasme, il est nécessaire de s'adresser à des cellules dont les plastes sont petits et où le protoplasme est relativement abondant, comme, par exemple, les cellules de l'épiderme supérieur des feuilles nageantes d'*Aponogeton distachyus* L., que nous avons choisies comme matériel d'expérience, car ici les plastes ne contiennent probablement que des traces de chlorophylle puisqu'ils ne montrent pas de fluorescence bien visible.

Les feuilles sont maintenues préalablement 30 h à l'obscurité, ce qui amène dans cette plante une distribution à peu près régulière des petits plastes sur toutes les membranes. On prélève ensuite dans ces feuilles des pièces de 1 $cm^2$ qu'on coupe en deux. Une moitié est maintenue à l'obscurité et l'autre exposée à la lumière monochromatique pendant 15 h. Trois régions du spectre sont isolées à l'aide de combinaisons de filtres : le bleu, 440 m$\mu$ $\pm$ 15 m$\mu$; le vert, 550 m$\mu$ $\pm$ 15 m$\mu$, et le rouge, 660 m$\mu$ $\pm$ 15 m$\mu$. L'énergie des radiations a été partout la même, 0,002 cal/$cm^2$/mn. Des coupes paradermales fines sont ensuite pratiquées et examinées avec une optique contrastée, soit *in vivo* dans l'huile de paraffine, soit après séjour pendant 5 mn dans un mélange de tétroxyde

d'osmium et d'acide chromique qui assure une excellente fixation sans contraction.

Déjà, l'examen des coupes *in vivo* montre que dans les pièces foliaires ayant reçu la lumière bleue la couche pariétale du protoplasme sous la membrane externe ne contient pas de plastes et qu'elle renferme relativement peu de mitochondries. Par contre, les pièces exposées aux lumières verte et rouge montrent un aspect semblable aux témoins maintenus à l'obscurité, c'est-à-dire que cette couche pariétale de protoplasme contient quelques plastes, 4 à 7, et un nombre nettement plus élevé de mitochondries et de granulations, particulièrement nombreuses au voisinage de la jointure avec les membranes anticlines. Ainsi nous avons pu compter sur la face externe de l'épiderme de 20 à 30 mitochondries après exposition à la lumière bleue, 80 à 120 mitochondries groupées pour la plupart autour des plastes, après exposition à la lumière verte ou rouge.

Si les organites plasmiques sont moins nombreux sur la face externe de l'épiderme exposé au bleu, comme nous venons de le voir, ils sont nettement plus abondants au niveau de la membrane inférieure de l'épiderme et surtout vers l'articulation avec les membranes latérales et sur celles-ci. Cette face interne peut être facilement observée sur les coupes fines retournées et, dans ce cas, il est préférable d'examiner les coupes fixées, sur lesquelles les mitochondries en bâtonnets et les granules sont particulièrement nets. On distingue alors ici, tout d'abord le noyau disposé généralement à plat contre la membrane interne, et aussi quelques plastes. Les autres organites cellulaires, trop nombreux pour être dénombrés, sont entassés sur toute l'étendue de cette membrane inférieure de l'épiderme et surtout aux jointures avec les membranes anticlines. Visiblement, ils se sont déplacés et se sont accumulés dans la partie inférieure de la cellule.

Cette migration des organites plasmiques dans les régions profondes de la cellule soumises aux radiations bleues est probablement en rapport avec l'accumulation du protoplasme dans ces régions. Elle semble se faire en partie indépendamment des plastes, qui eux prennent rapidement dans la lumière bleue surtout la position parastrophe, c'est-à-dire contre les membranes latérales. Peut-être pourrait-on invoquer, en rapport avec ce déplacement des mitochondries, le fait que celles-ci renferment un certain nombre de substances de première importance, dont le maximum d'absorption dans le visible se trouve justement dans le bleu : flavoprotéines, cytochromes, caroténoïdes, etc.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) L. N. Babuskin, *Dokl. Akad. Nauk*, 103, 1955, p. 333-335.
(2) A. Zurzycka et J. Zurzycki, *Acta Soc. bot. Polon.*, 36, 1957, p. 177-206.
(3) G. Mosebach, *Planta*, 52, 1958, p. 3-46.
(4) W. Haupt, *Planta*, 53, 1959, p. 484-501.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les hétérosides flavoniques du bois de* Prunus Mahaleb. Note (*) de M. **Henri Pacheco** et Mlle **Anne-Marie Brachet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Du bois de *Prunus Mahaleb* ont été extraits :
— un glucoside de flavanone, identifié avec la prunine;
— deux glucosides de flavanonols qui ont été convertis, l'un en glucoside de Kaempférol, l'autre en glucoside de quercétine.

Nous avons cherché à identifier les hétérosides flavoniques du bois de *P. Mahaleb* pour examiner leur parenté avec les aglycones que nous avons déjà caractérisés (1).

La poudre d'aubier (1 kg), préalablement épuisée à l'éther (3 × 5 l) est traitée par l'alcool bouillant (2 × 3 l). Celui-ci est évaporé sous vide; le résidu est repris par l'eau bouillante (400 ml). La phase hydrosoluble est soumise à la chromatographie sur poudre de cellulose (Sokafloc BW 200; hauteur de la colonne, 45 cm; diamètre, 9 cm). Le solvant d'élution est l'eau. Des fractions de 100 ml sont recueillies.

La méthode d'identification des flavanonols que nous avons mise au point (2), montre que les fractions 3 à 10 contiennent un mélange de deux hétérosides : l'un d'aromadendrine (tétrahydroxy-3.5.7.4′ flavanone), l'autre de taxifoline (pentahydroxy-3.5.7.3′.4′ flavanone).

Les fractions 13 à 29, abandonnées plusieurs jours à 4°, laissent déposer un produit blanc. Celui-ci recristallisé, deux fois dans le minimum d'eau et deux fois dans le minimum de méthanol, se présente sous forme de cristaux qui, séchés pendant 24 h à 110°, sur $P_2O_5$, sous 0,2 mm Hg, ont un double point de fusion à 175° puis 225°. Rdt 250 mg.

Analyse élémentaire : $C_{21}H_{22}O_{10}$, $H_2O$, calculé %, C 55,75; H 5,30; trouvé %, C 55,20; H 5,34 $[\alpha]_J = -40° 5$ (acétone).

Si le produit est chauffé à 175°, sous vide, la molécule d'eau est éliminée :

Analyse élémentaire : $C_{21}H_{22}O_{10}$, calculé %, C 58,06; H 5,06; trouvé %, C 58,06; H 5,05.

L'hydrolyse acide donne une molécule de naringénine (trihydroxy-5.7.4, flavanone), dosée par spectrophotométrie dans l'ultraviolet et une molécule de glucose, dosée par la méthode d'Hagedorn et Jensen.

Le spectre ultraviolet du glucoside montre :

— en solution alcoolique deux maximums d'absorption : 223 mμ, $\log \varepsilon = 4{,}5$ et 283 mμ, $\log \varepsilon = 4{,}29$;

— en solution dans la potasse alcoolique 0,01 N, trois maximums : 240, 287 et 430 mμ.

De telles variations spectrales, identiques à celles de la sakuranétine (méthyl-7 naringénine), semblaient indiquer que le glucose est en posi-

tion 7 sur la naringénine et que le glucoside est de la prunine ([3]). Le point de fusion mélangée avec un échantillons authentique ([4]) et la chromatographie comparée sur papier confirment cette identité.

A cours de plusieurs extractions, la prunine a cristallisé régulièrement dans les mêmes fractions. Le fractionnement sur poudre de cellulose constitue un procédé pour isoler cet hétéroside. Par contre, la séparation des deux glucosides de flavanonols est imparfaite. Une seule fois, nous avons obtenu dans une fraction un produit dont l'hydrolyse a donné de l'aromadendrine et du glucose ([5]); d'autres méthodes se sont soldées par un échec. C'est pourquoi, afin d'établir indirectement leur structure, les deux glucosides de flavanonols ont été transformés en glucosides de flavonols correspondants, par ébullition avec le bisulfite de sodium.

Ces deux glucosides sont séparés par chromatographie sur des feuilles de papier Whatmann (butanol-Ac OH-$H_2O$), élués, puis recristallisés dans le minimum d'acide acétique à 30 %.

L'hydrolyse de l'un donne quercétine et glucose, celle de l'autre kaempférol et glucose. Ces faits confirment l'existence dans l'aubier de *P. Mahaleb* de deux glucosides de flavanonol, l'un d'aromadendrine, l'autre de taxifoline. Les conditions de l'extraction, le nombre et la position des restes glucose seront précisés ultérieurement.

(*) Séance du 1er février 1960.

([1]) H. PACHECO, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 111.

([2]) H. PACHECO, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 971.

([3]) M. HASEGAWA et T. SHIRATO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 6114.

([4]) Le Professeur Masao Hasegawa nous a donné cet échantillon.

([5]) H. PACHECO, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2636.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'oxydation de la paraphénylènediamine par le sérum du Rat et son augmentation en fonction de l'âge.* Note de M^{lles} **Jacqueline Kayser** et **Gilberte Legrand**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Rat alimenté avec un régime artificiel, l'activité de paraphénylènediamine-oxydase du sérum est faible à la naissance. Elle augmente rapidement entre le 25e et le 80e jour; elle est alors environ trois fois plus élevée qu'à la naissance; elle continue à augmenter légèrement jusqu'à un âge avancé (720 jours).

En 1897, Abelous et Biarnes ont signalé pour la première fois, dans le sérum du Chien, l'existence d'une enzyme oxydant la *p*-phénylènediamine [1]. Plus tard, il a été montré que l'activité oxydasique du sérum humain vis-à-vis de l'adrénaline augmente pendant la gestation [2]. L'enzyme responsable de ces oxydations a été isolée récemment : c'est la céruloplasmine, un protide cuprique [3]. Depuis, de nombreux travaux ont été faits sur les variations de l'activité oxydasique du sérum au cours d'états pathologiques chez l'Homme [4] et après injection de substances cancérigènes chez les animaux [5], mais la recherche systématique des variations de l'activité oxydasique du sérum avec l'âge n'a pas été abordée jusqu'alors. C'est cette étude qui fait l'objet de la présente Note.

Les expériences sont faites sur le Rat albinos (Wistar) depuis la naissance jusqu'à l'âge de 720 jours. Après le sevrage, les animaux reçoivent un régime artificiel de composition définie. Les mères des jeunes rats allaités reçoivent également ce régime [6].

L'activité oxydasique du sérum est déterminée par la mesure colorimétrique de l'oxydation de la paraphénylènediamine suivant la méthode de Ravin [7] (activité de PPDoxydase).

De nombreuses expériences préliminaires ont montré que l'activité de PPDoxydase du sérum varie quelque peu d'un animal à l'autre et, pour le même animal, d'un jour à l'autre. Il fallait donc faire les mesures sur un nombre suffisant d'animaux pour que les résultats obtenus aient une valeur statistique. Ainsi, chacun des points de la figure 1 représente la moyenne des mesures effectuées sur des groupes de 6, 8 ou 10 animaux, mâles ou femelles, l'expérience ayant montré qu'il n'y a pas de différence significative entre les sexes.

L'examen du graphique, construit en adoptant pour le temps une échelle logarithmique, révèle les faits suivants : l'activité oxydasique, faible à la naissance, ne s'élève guère pendant la période de l'allaitement, et ceci tient peut-être à la composition du lait maternel; une première discontinuité apparaît vers le 25e jour, dès que la consommation du régime

artificiel l'emporte sur celle du régime lacté; l'activité de PPDoxydase du sérum augmente alors rapidement; vers le 80e jour une seconde discontinuité se manifeste et, à partir de ce moment, l'augmentation se poursuit mais beaucoup plus lentement. Les animaux âgés de 720 jours, bien portants, présentent la plus forte activité de PPDoxydase.

Deux conclusions peuvent être tirées de cette étude :

*a.* L'activité de PPDoxydase est faible chez le jeune Rat de 0 à 25 jours. Ceci pourrait être rapproché du fait déjà signalé chez l'Homme, suivant lequel le sang du cordon ombilical a une activité oxydasique bien moindre que le sang maternel (²).

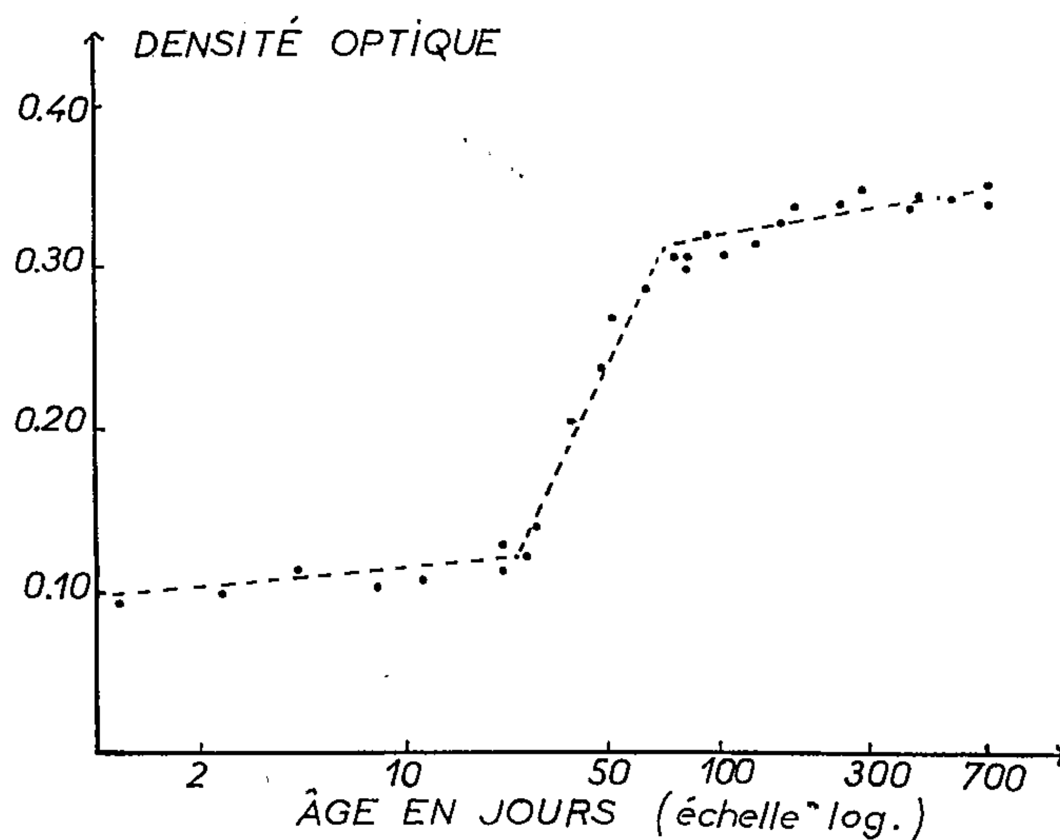



Fig. 1. — Variation de l'activité de PPDoxydase avec l'âge (en abscisses : logarithme de l'âge exprimé en jours).

Le mélange réactionnel comprend : 1 ml de tampon acétate à pH 6,0, 20 μl de sérum, 0,5 ml d'une solution aqueuse de chlorhydrate de *p*-phénylènediamine à 0,5 %. On maintient 2 h au bain-marie à 38° C et l'on arrête l'oxydation en ajoutant 0,5 ml d'une solution de $N_3Na$ à 0,5 %. On complète ensuite à 5 ml avec une solution de ClNa à 3 %.

L'intensité de coloration, qui est proportionnelle à la concentration du produit d'oxydation de la *p*-phénylènediamine, est exprimée en densité optique mesurée au photocolorimètre de Meunier, écran vert (ce qui correspond sensiblement à $\lambda = 540$ mμ) sous une épaisseur de 1 cm. On déduit la densité optique du mélange témoin constitué par le mélange réactionnel auquel on ajoute initialement la solution de $N_3Na$ pour inhiber l'oxydation enzymatique.

*b.* L'activité de PPDoxydase augmente rapidement, dans la proportion de 1 à 3, entre le 25e et le 80e jour, ce qui correspond à une phase de croissance rapide; elle continue à s'élever lentement jusqu'à un âge avancé (720 jours).

(¹) *C. R. Soc. Biol.*, 4, 1897, p. 285.
(²) J. Neumann, *Biochem. Z.*, 50, 1913, p. 347.

(3) C. G. Holmberg et C. B. Laurell, *Acta Chem. Scand.*, 2, 1948, p. 550.

(4) H. Markowitz, G. J. Gubler, J. P. Mahoney, G. E. Cartwright et M. M. Wintrobe, *J. Clin. Invest.*, 34, 1955, p. 1498.

(5) W. J. P. Neish, *Experientia*, 15, 1959, p. 20.

(6) Les animaux utilisés pour cette recherche appartiennent à un groupe de rats mis en expérience le 15 décembre 1957 pour une étude concernant les propriétés des jus de fruits. Le régime artificiel renferme toutes les vitamines indispensables au Rat ou à d'autres animaux de laboratoire, mais n'apporte pas de vitamine C; il permet une croissance normale et l'état de santé des animaux reste satisfaisant jusqu'à un âge avancé (720 jours).

Ce travail est réalisé avec M. Herp, avec l'aide du Haut Comité d'Étude et d'Information sur l'Alcoolisme.

(7) *The Lancet*, 1956, p. 726.

(*Laboratoire de Chimie agricole et biologique,*
*Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Propriétés biologiques du lactose et fermentations intestinales. Cas de l'ablation du cæcum.* Note de M. **Paul Fournier**, Mlles **Henriette Susbielle** et **Yvonne Dupuis**, présentée par M. Robert Courrier.

Des rats, certains privés de cæcum, sont préalablement carencés en calcium. Lors de l'administration de régimes normalement calciques, l'absence de cæcum, lieu d'élection des fermentations, n'influence pas l'action favorable du lactose sur l'absorption du calcium et sur la calcémie. Ces faits s'accordent mal avec l'hypothèse selon laquelle des fermentations intestinales sont à l'origine des propriétés du lactose.

Chez le Rat, l'ingestion de lactose influence l'état du squelette et le développement du tube digestif, modifie la composition du sang et de l'urine ([1]). Convient-il de rapporter ces effets aux fermentations acidifiantes du lactose dans l'intestin ?

L'usage récent des antibiotiques a été contraire à cette thèse de l'origine fermentaire des propriétés biologiques du lactose. Chez le jeune Rat ce glucide améliore aussi bien l'absorption et la rétention du calcium, provoque une même augmentation de l'élimination urinaire des acides du cycle de Krebs, que l'animal reçoive ou ne reçoive pas de l'auréomycine à une dose qui perturbe considérablement, en quantité et en qualité, la flore intestinale ([2]). L'emploi du même antibiotique n'empêche pas le lactose de provoquer l'hypertrophie du cæcum ([3]). L'ingestion de lactose cause le même accroissement de l'utilisation du calcium que les rats ingèrent de la sulfadiazine, qu'il leur soit injecté de la néomycine dans l'intestin ou qu'ils ne reçoivent pas d'antibiotique ([4]).

Cependant, le fait que le cæcum, lieu d'élection des fermentations intestinales, soit augmenté en volume et en poids lorsque les animaux reçoivent du lactose semble bien accordé avec le fait que ce glucide fermente aisément dans l'intestin. Aussi l'hypothèse selon laquelle l'activité du lactose s'exercerait par l'entremise des fermentations intestinales est-elle soumise à un nouvel examen.

*Conditions expérimentales.* — Dans les trois jours qui suivent le sevrage, l'ablation du cæcum est pratiquée sur environ la moitié d'un groupe de rats albinos provenant de l'élevage du Laboratoire. L'anesthésie, légère, est obtenue par l'éther. La paroi abdominale est incisée afin d'accéder à la région cæcale. Les branches iléo-cæcales des vaisseaux mésentériques supérieurs sont ligaturées. Le cæcum est isolé au moyen d'un catgut noué dans la région d'abouchement de l'iléon et du colon. Le cæcum est alors sectionné. L'anastomose iléo-colique qui résulte de l'opération est consolidée.

Les animaux, normaux ou opérés, reçoivent pendant une semaine le régime d'élevage de L. Randoin et J. Causeret ([5]). Ils sont ensuite soumis

pendant trois semaines à un régime hypocalcique renfermant environ 50 mg de calcium pour 100 g.

TABLEAU I.

*Composition centésimale des régimes.*

| | Hypocalcique. | Amidon. | Lactose. |
|---|---|---|---|
| Caséine brute | 15 | 15 | 15 |
| Huile d'arachide | 8 | 8 | 8 |
| Amidon | 72 | 70,5 | 50,5 |
| Lactose | 0 | 0 | 20 |
| Levure sèche | 3 | 3 | 3 |
| Mélange salin (*) | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| $CO_3Ca$ | 0 | 1,5 | 1,5 |
| $O_2Ti$ | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Acétate d'axérophtol | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 |

(*) Il dérive de celui de Hubbel par suppression de $CO_3Ca$.

Dans la dernière phase de l'expérience, les rats répartis en quatre lots de huit reçoivent des régimes bien pourvus en calcium. Deux des quatre lots sont constitués d'animaux sans cæcum. La composition centésimale des divers régimes fait l'objet du tableau I. L'amidon est le seul glucide constitutif du régime « amidon » administré à volonté aux rats normaux du lot 1 et aux rats opérés du lot 2. Le régime « lactose » des animaux normaux du lot 3, et opérés du lot 4, ne diffère du précédent que par la substitution de 20 % de lactose à une proportion équivalente d'amidon.

Dès l'administration de ces régimes calciques, les animaux sont mis individuellement dans des cages à métabolisme. Les bilans calciques sont établis. Les rats sont sacrifiés après avoir reçu leurs régimes respectifs pendant 14 jours. La teneur du sérum en calcium est déterminée.

TABLEAU II.

*Influence de l'ingestion de lactose sur l'utilisation du calcium et sur la calcémie chez le Rat normal ou privé de cæcum.*

| | Régime « amidon ». | | Régime « lactose ». | |
|---|---|---|---|---|
| | 1. Rats normaux. | 2. Rats opérés. | 3. Rats normaux. | 4. Rats opérés. |
| Poids moyen des rats au sacrifice (g) | 98 | 89 | 90 | 92 |
| 1° Éléments du bilan calcique (mg/jour) : | | | | |
| Ca ingéré | 53 | 48 | 51 | 54 |
| Ca absorbé | 13 | 4 | 27,5 | 32 |
| Ca urinaire | 2,2 | 1,7 | 2,3 | 3,4 |
| Ca retenu | 10,8 | 2,3 | 25,2 | 28,6 |
| 2° Teneur du sérum en calcium (mg/l) : | | | | |
| Valeur moyenne | 73 | 61 | 106 | 110 |
| Valeurs extrêmes | 64 ; 79 | 49 ; 70 | 101 ; 117 | 104 ; 114 |

*Résultats.* — Pour chacun des lots, les éléments d'un bilan individuel moyen établi après 6 et 7 jours d'administration des régimes calciques figurent au tableau II, ainsi que les valeurs moyennes et extrêmes de la calcémie. Avec ou sans cæcum, les rats qui reçoivent du lactose (lots 3 et 4) absorbent et retiennent beaucoup plus de calcium que ceux dont le seul glucide alimentaire est l'amidon (lots 1 et 2). La présence du cæcum n'est pas nécessaire pour que l'ingestion de lactose conduise à une remontée de la calcémie à la valeur normale de 110 mg, valeur bien supérieure à celle des rats dont le régime ne comporte pas de lactose.

*Discussion.* — La suppression du cæcum, vaste et unique réservoir aux fermentations, doit avoir sur le développement de celles-ci des répercussions d'autant plus importantes que l'observation du tube digestif de l'animal opéré ne révèle aucune tendance au remplacement de l'organe disparu. Que les effets du lactose sur l'absorption du calcium et sur la calcémie restent les mêmes en dépit des perturbations causées aux fermentations par l'ablation du cæcum (ou par l'administration d'antibiotiques) permet de ne pas rattacher ces effets du lactose sur les échanges calciques à la fermentation de ce glucide dans l'intestin.

L'hypertrophie cæcale consécutive à l'ingestion de lactose serait-elle, elle aussi, indépendante des fermentations bactériennes ? L'expérience présente ne fournit pas de réponse à la question. Mais l'administration de lactose n'est pas le seul moyen d'obtenir des cæcums agrandis. D'énormes cæcums ont été observés à maintes reprises non seulement chez le Rat, mais également chez la Souris, le Cobaye et le Lapin, tous animaux qui, de la même façon, avaient été élevés aseptiquement ([6]). C'est assez dire que l'hypertrophie du cæcum causée par la présence de lactose dans le régime ne saurait dépendre obligatoirement des fermentations intestinales.

([1]) P. Fournier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3744.
([2]) Y. Dupuis et P. Fournier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2931.
([3]) H. Lee et J. Fischer-Moinuddin, *Amer. J. Physiol.*, 192, 1958, p. 421.
([4]) F. Lengemann, R. Wasserman et C. Comar, cités par F. Lengemann, *J. Nutr.*, 69, 1959, p. 23.
([5]) L. Randoin et J. Causeret, *Bull. Soc. sc. Hyg. alim.*, 35, 1947, p. 14.
([6]) *Germfree vertebrates*, *Ann. N.-Y. Acad. Sc.*, 78, 1959, p. 1 à 400.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition du C. N. R. S.*, 16, *rue de l'Estrapade*, *Paris*, 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Contribution à l'étude de l'action de l'hormone mélanophorique (intermédine) sur la fonction thyroïdienne de la Grenouille* (Rana Esculenta). Note de M. **Georges Čehović**, présentée par M. Robert Courrier.

L'intermédine diminue de moitié la fixation de l'iode radioactif dans la thyroïde des grenouilles tenues dans l'eau courante après 4 jours d'injection. Le rapport MIT/DIT dans la thyroïde des animaux traités par l'intermédine, reste très élevé. Signe de ralentissement des synthèses thyroïdiennes.

Nous avons montré que l'hormone mélanophorique, l'intermédine, diminue la fixation de l'iode radioactif dans la thyroïde des grenouilles [1]. Par contre, elle augmente la fixation de $^{131}I$ dans la peau.

Dans nos premières expériences, les grenouilles étaient tenues dans l'eau, à moitié immergées. Cette eau n'étant pas renouvelée durant toute l'expérience, nous avons dû envisager la question du passage possible de l'iode à travers la peau et son utilisation par la thyroïde. L'augmentation de la fixation de $^{131}I$ dans la peau, que nous avons obtenue *in vitro* après 2 h d'incubation avec l'intermédine, a posé le problème du mécanisme de l'action de cette hormone. Agirait-elle directement sur l'antéhypophyse, comme on pourrait le supposer d'après nos observations sur la fixation de la thyroxine marquée dans le lobe intermédiaire [2] ? Agirait-elle sur la thyroïde directement, ou provoquerait-elle cette diminution de la fixation dans la thyroïde en modifiant le passage de l'iode à travers la peau ?

Les expériences que nous exposons ici ont pour but de vérifier la possibilité de cette dernière hypothèse.

La thyroïde des grenouilles fixe très peu et très lentement l'iode (3-5 % après 96 h). Une très grande partie de l'iode est excrétée dans les premières 24 h après l'injection.

Dans une première série d'expériences, les grenouilles étaient maintenues dans l'eau à laquelle était ajouté 0,5 μc de $^{131}I$ par millilitre d'eau; l'iode a pénétré en quantité notable dans la thyroïde (0,6-1 % après 72 h).

Nous avons repris nos expériences, toutes conditions étant égales, sauf que les grenouilles étaient maintenues dans l'eau courante (débit : 1 l/mn); les substances radioactives excrétées étant ainsi éliminées de suite. Les animaux recevaient 30 μc de $^{131}I$, le premier jour et 50 U. vairon d'intermédine, les quatre jours suivants.

Les témoins reçurent la même quantité de milieu de Ringer (0,2 ml/jour).

En mesurant la fixation de $^{131}I$ dans la thyroïde, nous avons constaté, comme dans nos expériences précédentes, que l'intermédine provoque une diminution de la fixation de l'iode radioactif dans la thyroïde. Cette diminution était plus importante et plus précoce que celle observée dans

les expériences avec l'eau non courante. Pour obtenir une baisse de moitié dans l'eau courante, il suffisait de sacrifier les animaux le 4e jour, tandis que dans l'eau non renouvelée, cette baisse n'était atteinte qu'au bout de 6 à 7 jours.

Nous résumons dans le tableau suivant les moyennes d'une de ces expériences, dans laquelle les animaux (6 par groupe) étaient sacrifiés 96 h après l'injection de $^{131}I$ (30 μc).

| | Eau courante. | | |
|---|---|---|---|
| | Témoins. | Intermédine. | Différence (%). |
| Tyroïde totale (coups/m) ....... | 515 600 ± 140 000 | 234 000 ± 13 800 | 45,5 |
| » (% dose inj.) .......... | 4,32 ± 1,22 | 1,98 ± 0,11 | 45,8 |
| Plasma (coups/m/mg) .......... | 37,5 ± 6,7 | 16,4 ± 2,51 | 43,8 |

| | Eau non renouvelée. | | |
|---|---|---|---|
| | Témoins. | Intermédine. | Différence (%). |
| Tyroïde totale (coups/m) ....... | 377 000 ± 55 000 | 350 900 ± 61 500 | 93 |
| » (% dose inj.) .......... | 3,21 ± 0,47 | 2,96 ± 0,52 | 92,5 |
| Plasma (coups/m/mg) .......... | 81,0 ± 6,32 | 74,2 ± 4,1 | 91,6 |

Nous avons remarqué que la radioactivité du plasma (coups/m/mg) baisse parallèlement à celle de la fixation dans la thyroïde.

Nous avons étudié ensuite les composés radioactifs de ces thyroïdes à l'aide de la chromatographie sur papier (butanol/acide acétique ou alcool amylique/ammoniaque). Comme d'autres auteurs [3], [4], nous avons constaté la présence dans la thyroïde d'iodures (I), de monoiodotyrosines (MIT), de diiodotyrosine (DIT), de thyroxine ($T_4$) et des traces de triiodothyronine ($T_3$). Donoso et coll. [3] ont observé chez le Crapaud des modifications quantitatives de composés iodés en fonction du temps suivant l'injection. D'après leur tableau, nous avons calculé le rapport MIT/DIT qui serait de 0,7 après 24 h, 0,31 à 48 h, 0,23 à 72 h et 0,17 après 96 h.

Chez nos animaux témoins, après 96 h, il était de 0,19-0,25. Dans les groupes traités avec l'intermédine, ce rapport était de 3 à 4 fois plus élevé (0,68-0,75).

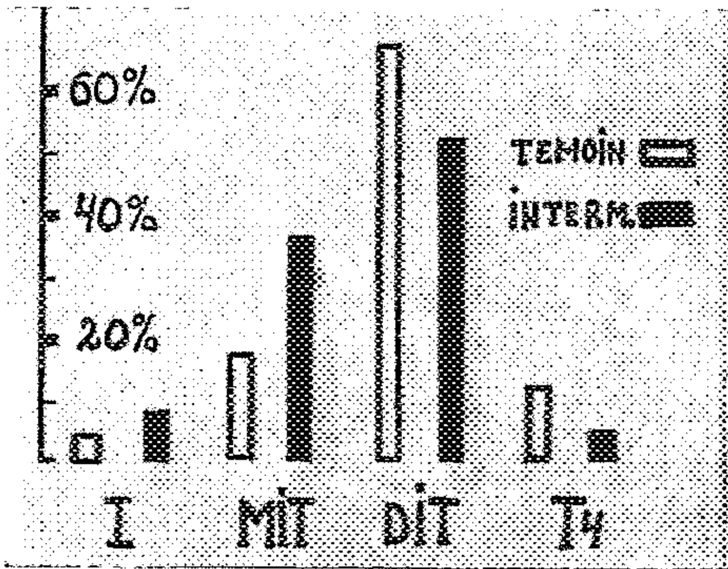



Fig. 1.

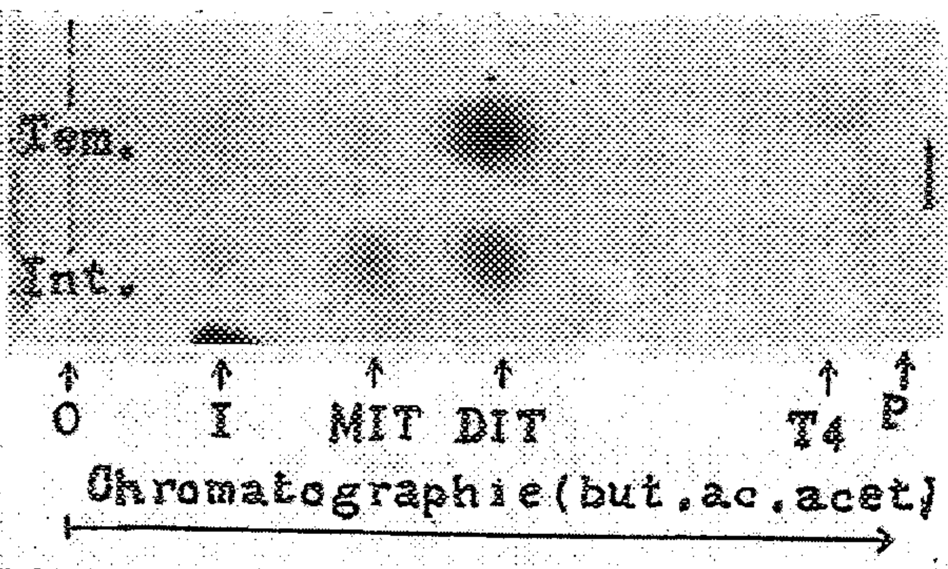



Fig. 2.

Dans le tableau précédent sont résumés en pourcentages, les résultats d'un chromatogramme de thydoïdes du groupe tenu dans l'eau non renouvelée. Les composés radioactifs de la thyroïde traitée avec l'intermédine sont marqués en trait noir plein.

Nous montrons à côté une autoradiographie d'un chromatogramme qui montre des taches de MIT et DIT. On remarque l'augmentation du MIT et la diminution de DIT chez l'animal traité par l'intermédine par rapport au témoin.

L'augmentation du rapport MIT/DIT serait un signe du ralentissement des synthèses thyroïdiennes, comme l'ont montré Lachivert et Leloup (5). L'injection de TSH (6) provoque par contre l'abaissement de ce rapport. Chez le Canard Pékin mâle (7), tenu à l'obscurité, on a constaté aussi un rapport MIT/DIT plus élevé que chez les témoins. Nous rappellerons à ce sujet, nos expériences sur les effets de l'obscurité sur la fonction thyroïdienne des grenouilles (8).

La diminution de la fixation de $^{131}I$ dans la thyroïde, plus nette et plus précoce dans le cas des grenouilles tenues dans l'eau courante, s'inscrit contre l'hypothèse que la peau seule serait responsable de cet effet de l'intermédine sur la fonction thyroïdienne. Cette fixation très élevée dans la peau pourrait être plutôt un mécanisme de stockage de l'iode, qui serait ensuite utilisé par la thyroïde chez ces animaux à fixation très lente. Nous avons déjà remarqué que la fixation dans la peau est beaucoup plus rapide. Ceci a été confirmé d'ailleurs par Volpert, Michel et Roche (9) qui ont trouvé chez *Rana temporaria* après 24 h, 14 % de $^{131}I$ injecté dans la peau, 7 % après 48 h et seulement 5 % après 96 h.

L'augmentation du rapport MIT/DIT après l'intermédine, présente aussi dans le cas des animaux dans l'eau courante, nous paraît être un argument important en faveur de l'hypothèse de l'action inhibitrice de l'intermédine par le relais hypophysaire.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 740.
(2) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1450; 249, 1959, p. 772.
(3) A. O. Donoso et J. C. Trivelloni, *C. R. Soc. Biol.*, 10, 1958, p. 1399.
(4) C. I. Shellabarger et J. R. Brown, *J. Endocrin.*, 18, 1959, p. 98.
(5) J. Leloup et F. Lachivert, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 509 et 573.
(6) R. Cukier et E. Triantaphyllidis, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1222.
(7) A. Tixier-Vidal et J. Assenmacher, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 721.
(8) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2647.
(9) E. Volpert, R. Michel et J. Roche, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 406.

(*Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *L'hormone mélanophorétique β-MSH joue-t-elle un rôle dans les fonctions du système nerveux central chez les Mammifères supérieurs ?* (1). Note de MM. **Roger Guillemin** et **William A. Krivoy**, présentée par M. Robert Courrier.

Des préparations d'hormone mélanophorétique β-MSH hautement purifiée (1.10⁷ u/mg) augmentent l'amplitude des potentiels évoqués au niveau d'un arc réflexe monosynaptique, chez le Chat. Les phénomènes de facilitation persistent pendant plus de 60 mn après injection intraveineuse de quelques microgrammes de l'hormone.

L'activité mélanophorétique de l'hypophyse appartient principalement (2) à deux molécules polypeptidiques (α-MSH et β-MSH) (3) dont les structures sont maintenant connues (4), (5), (6), (7). Depuis fort longtemps, l'hormone mélanophorétique (7) est considérée comme l'un des effecteurs neuro-humoraux des changements réflexes de la coloration de la peau chez certains vertébrés inférieurs (Amphibiens, Poissons, etc.). On sait, d'autre part, qu'il existe des quantités importantes des deux MSH dans l'hypophyse des Mammifères supérieurs, y compris l'hypophyse humaine (5), (6), (9). La signification physiologique possible de ces substances chez les Mammifères, chez qui leur effet mélanophorétique mimétique ne semble pas avoir l'importance qu'on lui attribue chez les Amphibiens, est fort obscure. Plusieurs considérations, que nous développerons dans un rapport détaillé et actuellement en préparation, nous ont conduits à envisager l'hypothèse d'un rôle possible des hormones mélanophorétiques et plus spécialement de β-MSH, dans les fonctions du système nerveux central.

*Méthodes et matériels.* — Nous avons décidé, pour une étude de ce genre, d'utiliser la préparation électrophysiologique classique du réflexe monosynaptique spinal (10), les électrodes de stimulation et d'enregistrement étant placées sur les racines L 7 ou S 1. 21 chats ont été ainsi préparés, 6 avec anesthésie aux barbituriques pendant toute la durée de l'expérience, 15 avec anesthésie à l'éther puis décérébration au niveau des tubercules quadri-jumeaux. Dans toutes les expériences, les racines dorsales sont stimulées avec des courants d'intensité submaximale (en général 1/5e à 1/3 de l'intensité produisant une réponse monosynaptique maximale), à des fréquences constantes ne dépassant jamais 1 par seconde (la fréquence utilisée de préférence étant 0,5 par seconde). Stimulation et enregistrement sont continus pendant toute la durée de l'expérience et correspondent, en général, aux conditions décrites et utilisées antérieurement par l'un de nous (11). Les substances étudiées sont injectées dans une veine fémorale par un cathéter à demeure.

La plupart des hormones utilisées ici (12) ont été préparées dans notre

laboratoire par A. V. Schally et R. N. Andersen d'après des méthodes déjà publiées ou en préparation ([13]), ([14]).

*Résultats.* — L'injection intra-veineuse de β-MSH (dose minimale effective : 2,0 μg par kilogramme de poids corporel) produit après un laps de temps de 4 à 8 mn, une augmentation considérable de l'amplitude des potentiels monosynaptiques évoqués. 15 à 20 mn après l'injection, cette facilitation dépasse parfois 700 % de l'amplitude originale; elle peut se prolonger pendant plus de 1 h et sa durée semble être fonction de la dose de β-MSH injectée. Ces résultats sont observés chez l'animal sous anesthésie au nembutal ou chez le décérébré non anesthésié. Nous avons remarqué qu'en général, un stimulus originalement sub-maximal est devenu maximal après injection de β-MSH. L'injection de doses supplémentaires de β-MSH n'a plus alors aucune influence sur l'amplitude du potentiel évoqué. D'autre part, chez un animal où le stimulus appliqué sur la racine dorsale est d'emblée maximal, l'administration de β-MSH est sans effets sur l'amplitude des potentiels évoqués. Ces effets sur l'activité électrique de la moelle ne semblent pas s'accompagner de modifications de la tension artérielle périphérique mesurée à la fémorale. α-MSH est sans action sur la préparation spinale aux doses étudiées (de 2,0 à 20,0 μg par kilogramme de poids corporel). De même, deux échantillons d'ACTH hautement purifiée (β-ACTH et ACTH-A) ont été sans effets sur la préparation spinale à des doses aussi élevées que 125 μg par kilogramme de poids corporel. Ocytocine et lysine-vasopressine, seules ou associées n'ont aucun effet sur la préparation spinale aux doses correspondant à leur contamination dans les divers lots de β-MSH utilisés (1 unité ocytocine par milligramme; 0,01 unité vasopressine par milligramme) et même à des doses 10 fois supérieures.

*Conclusions.* — Les résultats présentés ici montrent que des doses de l'ordre du microgramme de diverses préparations purifiées de β-MSH exercent un effet considérable de facilitation au niveau d'un arc réflexe monosynaptique de la moelle lombo-sacrée, chez un Mammifère. A notre connaissance, il s'agit là d'une observation nouvelle. D'autre part, diverses expériences récentes, nous ont montré qu'il existe dans le tissu cérébral un processus enzymatique de destruction de l'hormone β-MSH ([15]); de plus, β-MSH augmente l'amplitude des contractions musculaires induites par stimulation électrique du phrénique dans la préparation diaphragme-phrénique isolés.

Le mécanisme d'action intime de l'hormone β-MSH sur le système nerveux, est inexpliqué sur la base des résultats présentés ici. Ces observations permettent des hypothèses extrêmement tentantes sur un rôle physiologique possible de l'hormone mélanophorétique β-MSH chez les Mammifères supérieurs, de même que sur le mode d'action du peptide hypophysaire au niveau des neurones d'après ce qu'on sait de ses effets sur la structure fine des mélanocytes ([16]). Rien n'autorise, cependant, à

conclure que les résultats observés ici ont une quelconque signification physiologique.

([1]) Travaux subventionnés par différents octrois (MY-3477, A-3543) du Ministère de la Santé Publique (U. S. Public Health Service).

([2]) La molécule de β-corticotrophine (β-ACTH) possède aussi une activité mélanophorétique inhérente minime ([4]). Les trois substances : α-MSH, β-MSH, β-ACTH ont certaines séquences peptidiques communes ([4]), ([5]), ([6]), ([7]).

([3]) MSH, abbréviation pour hormone mélanocyte stimulante.

([4]) P. H. BELL, K. S. HOWARD, R. G. SHEPHERD, B. M. FINN et J. H. MEISENHELDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5059.

([5]) T. H. LEE et A. B. LERNER, *J. Biol. Chem.*, 221, 1956, p. 943.

([6]) J. I. HARRIS et A. B. LERNER, *Nature*, 179, 1957, p. 1346.

([7]) C. H. LI, *Science*, 129, 1959, p. 969.

([8]) On ignore s'il s'agit, en l'occurrence, de l'une ou l'autre des deux MSH.

([9]) In *Human Pituitary Hormones, Ciba Colloquia in Endocrinology*, 1959 (sous presses).

([10]) B. RENSHAW, *J. Neurophysiol.*, 3, 1940, p. 373.

([11]) W. A. KRIVOY, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 96, 1957, p. 18.

([12]) β-MSH : $1.10^7$ u/mg, α-MSH : $5.10^6$ u/mg (il s'agit d'unités, du standard et de l'étalonnage décrits par SHIZUME et coll. : *Endocrinology*, 54, 1954, p. 553); ocytocine : 350 unités U. S. P./mg; lysine-vasopressine : 280 unités U. S. P./mg; β-ACTH : 100 unités U. S. P./mg (Dr P. Bell, Lederle Laboratories); ACTH-A : 60 unités U. S. P./mg (Dr W. White, Armour Laboratories).

([13]) A. V. SCHALLY, H. S. LIPSCOMB et R. GUILLEMIN, *Biochim. Biophys. Acta*, 31, 1959, p. 252.

([14]) S. L. STEELMAN, R. N. ANDERSEN et R. M. MC GREGOR, *Biochim. Biophys. Acta*, 33, 1959, p. 256.

([15]) J. LONG, W. KRIVOY et R. GUILLEMIN (en préparation).

([16]) A. B. LERNER et Y. TAKAHASHI, *Rec. Prog. Hormone Res.*, 12, 1956, p. 303.

*(Laboratoires de Physiologie et de Pharmacologie.*
*Baylor University College of Medicine, Houston, Texas, U. S. A.)*
*(Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie*
*Collège de France.)*

NUTRITION. — *Influence du taux protidique de la ration et de la qualité des protéines alimentaires sur l'excrétion urinaire de riboflavine, pyridoxine et niacine.* Note (*) de M. **Jean Adrian** et M<sup>lle</sup> **Thérèse Terroine** [1], présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'élimination urinaire de la riboflavine et à un degré moindre de la niacine varie en fonction du taux et de la valeur biologique des protéines du régime. L'excrétion de pyridoxine est beaucoup moins influencée malgré les relations qui existent entre richesse protidique du régime et gravité des signes d'avitaminose.

Les relations entre taux protéique et besoins vitaminiques ont été le plus souvent étudiées en se basant sur la vitesse d'apparition et la gravité des signes cliniques d'avitaminoses. C'est ainsi qu'il est classique de parler d'antagonisme entre protides et carence en pyridoxine, les symptômes carentiels de l'avitaminose $B_6$ étant d'autant plus précoces et plus sévères que le taux protidique du régime est plus élevé [2]. Plus rares sont les travaux basés sur la mesure directe de l'élimination des vitamines dans l'urine. On a ainsi pu montrer, chez l'homme [3] comme chez le rat [4] qu'un régime hypoprotéique provoquait une excrétion massive de riboflavine. Il nous a semblé intéressant d'étendre ces investigations en recherchant dans quelle mesure la quantité et la qualité des protides du régime pouvaient influencer l'excrétion urinaire de trois vitamines du groupe B : la riboflavine, la pyridoxine, la niacine. Les essais ont porté sur le rat blanc, mâle et adulte, de race (Wistar).

1. *Variation quantitative de l'apport azoté.* — La protéine utilisée fut le gluten de blé à différents taux, le reste de la ration se composant de saccharose, d'huile d'arachide et de quantités adéquates de sels minéraux et de

Tableau I.

*Influence du taux de l'apport azoté sur l'excrétion urinaire de riboflavine, pyridoxine et niacine*

(régimes à base de gluten de blé, moyennes de périodes de 5 jours pour une durée totale de 5 semaines).

| N du régime (%). | N du bilan (mg). | Riboflavine (γ). | | | Pyridoxine (γ). | | | Niacine (γ). | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ingéré (I). | Excrété (II). | (I-II). | Ingéré (I). | Excrété (II). | (I-II). | Ingéré (I). | Excrété (II). | (I-II). |
| 0,5... | — 68 | 222 | 117 | 105 | 105 | 10,3 | 94,7 | 1535 | 134 | 1401 |
| 1..... | + 134 | 273 | 109,5 | 163,5 | 122,5 | 8,8 | 113,7 | 1905 | 131 | 1774 |
| 3,5... | + 465 | 258 | 42 | 216 | 111 | 6,3 | 104,7 | 1805 | 215 | 1590 |
| 7..... | +1772 | 261 | 33,5 | 227,5 | 112 | 6,3 | 105,5 | 2280 | 183 | 2097 |

vitamines, soit pour les trois vitamines étudiées et par kilogramme de régime : 2,5 mg de riboflavine, 1,5 mg de pyridoxine, 15 mg de niacine. Les animaux s'alimentaient *ad libitum* et les taux d'ingestion furent sensiblement constants pour tous les lots (six animaux par lot). Les dosages

des vitamines urinaires ont été effectués à l'aide de méthodes microbiologiques classiques ([5]). L'ensemble des résultats se trouvent dans le tableau I, mais il convient de noter qu'il s'agit de deux essais différents, les mêmes animaux ayant été placés successivement à un régime hypoprotéique (0,5 ou 1 % N) puis à un régime hyperprotéique (7 ou 3,5 % N).

2. *Variation qualitative de l'apport azoté.* — Pour demeurer dans des conditions voisines de celles des essais précédents, le gluten constitue toujours l'apport protidique du régime et l'on en améliore la valeur biologique par adjonction de lysine, de thréonine et de valine à raison de 0,5 % du régime, les trois aminoacides étant dans l'ordre les facteurs limitants de cette protéine. La moyenne des résultats se trouve dans le tableau II, compte tenu du fait déjà signalé que ce sont les mêmes rats qui ont été placés successivement au gluten seul et au gluten supplémenté par les aminoacides.

TABLEAU II.

*Influence de la qualité de l'apport azoté sur l'excrétion urinaire de riboflavine, pyridoxine et niacine*

(régimes à base de gluten de blé,
moyennes de périodes de 5 jours pour une durée totale de 5 semaines).

| Régimes. | N du bilan (mg). | Riboflavine (γ). Ingéré (I). | Excrété (II). | (I-II). | Pyridoxine (γ). Ingéré (I). | Excrété (II). | (I-II). | Niacine (γ). Ingéré (I). | Excrété (II). | (I-II). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,5 % N (gluten)..... | — 67,5 | 220 | 104,5 | 115,5 | 103,5 | 11,1 | 92,4 | 1 525 | 109 | 1 416 |
| 0,5 % N + lysine + thréonine + valine. | + 37,5 | 201 | 94 | 107 | 104,0 | 8,1 | 95,9 | 1 330 | 83 | 1 247 |
| 1 % N (gluten)....... | + 97 | 230 | 100 | 130 | 109,5 | 7,7 | 101,8 | 1 605 | 119 | 1 486 |
| 1 % N + lysine + thréonine + valine. | +331 | 251 | 77 | 174 | 133 | 7 | 126 | 1 700 | 113 | 1 587 |

Ces essais conduisent aux conclusions suivantes :

— La valeur du bilan azoté s'élève en fonction de la quantité et de la qualité de l'apport protidique.

— La rétention de riboflavine, évaluée d'après la différence entre l'ingestion et l'élimination urinaire (I — II), varie parallèlement à la rétention azotée. Pour des ingestions de riboflavine sensiblement égales, l'excrétion urinaire diminue des trois quarts quand le taux protidique du régime passe de 0,5 à 7 % d'azote. Le sens du bilan ne semble pas intervenir par lui-même, et, contrairement à l'opinion de Pollak ([3]) un bilan négatif n'exclut pas la possibilité d'une rétention de vitamine $B_2$, fait qui vient d'être confirmé par Smith et coll. ([6]). Bien que moins accusé, le même phénomène s'observe quand on augmente l'efficacité protidique par addition d'aminoacides en nature. Ainsi, à première vue, se trouverait confirmée la notion selon laquelle les protéines « épargnent » la riboflavine, cette épargne se manifestant lorsqu'on fait varier la quantité ou la qualité de l'apport azoté. Néanmoins, après accoutumance aux régimes hyper-

protéiques l'excrétion urinaire de riboflavine s'élève à nouveau et tend à se rapprocher des valeurs observées avec les régimes pauvres en azote. On doit donc impliquer le phénomène d'ajustement à des niveaux protidiques variables comme facteur contrôlant l'excrétion de vitamine $B_2$.

L'excrétion — et par là-même la rétention — de pyridoxine n'est pratiquement pas modifiée par l'augmentation du taux d'azote. Ce résultat va de pair avec les observations de différents auteurs qui n'ont trouvé aucune relation entre la richesse protidique du régime et le taux des réserves de pyridoxine, notamment celui des réserves hépatiques ([7]), ([8]). Une ration hyperprotidique n'élève pas l'excrétion urinaire de pyridoxine et n'épuise pas les réserves tissulaires de cette vitamine, cependant elle favorise l'apparition des signes d'avitaminose. En outre, d'après nos résultats l'amélioration du bilan azoté du fait de la supplémentation par les aminoacides semble diminuer l'excrétion urinaire de vitamine $B_6$. Comme l'un de nous l'avait déjà suggéré, les rapports entre l'intensité des signes d'avitaminose $B_6$ et la richesse en protides du régime ne peuvent s'expliquer à l'échelle des bilans ([9]).

La rétention de niacine s'élève avec la rétention azotée lorsqu'on fait varier le taux protidique du régime, mais de façon moins évidente si l'on améliore la valeur biologique en utilisant des aminoacides purs.

(*) Séance du 1er février 1960.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme C. Bertin et de Mlle S. Miguet.

([2]) L. R. Cerecedo et J. R. Foy, *Arch. Biochem.*, 5, 1945, p. 207.

([3]) H. Pollack et J. J. Bookman, *J. Lab. Clin. Med.*, 38, 1951, p. 561.

([4]) J. W. Czackes et K. Guggenheim, *J. Biol. Chem.*, 162, 1946 p. 267.

([5]) E. E. Snell, in *Vitamin Methods*, 2 vol., Academic Press, New York, 1950.

([6]) J. M. Smith, Shih Dzung Chen Lu, A. Hare, E. Dick et M. Daniels, *J. Nutr.*, 69, 1959, p. 85.

([7]) E. C. Sheppard et E. W. Mc Henry, *J. Biol. Chem.*, 165, 1946, p. 649.

([8]) B. S. Schweigert, H. E. Sauberlich, C. A. Evehjem et C. A. Baumann, *J. Biol. Chem.*, 165, 1946, p. 187.

([9]) T. Terroine, *Arch. Sc. Physiol.*, 5, 1951, p. 75.

(*Laboratoire de la Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Dépigmentation restreinte du plumage de coqs Rhode Island Red à la suite de greffes testiculaires sous-cutanées.* Note (*) de MM. **Pierre Leroy** et **Jacques Benoit**, présentée par M. Robert Courrier.

Des greffes testiculaires de poussins Leghorn Blanc et Wyandotte Blanc de 4 à 5 jours à des poussins mâles Rhode Island Red de même âge, peuvent entraîner une dépigmentation du plumage de l'adulte dans des zones restreintes. Cette dépigmentation, indépendante de celle que l'on trouve communément à la base des lancettes des coqs Rhode Island Red, s'observe sur des sujets normaux ou castrés, ayant reçu des transplants testiculaires de race différente ou de même race.

Des testicules de poussins de 4 à 5 jours de deux races différenciées, Leghorn Blanc et Wyandotte Blanc d'une part, et Rhode Island Red (RiR) d'autre part, nés le même jour, ont été échangés par greffe sous-cutanée : le Leghorn Blanc (L. B.) ou le Wyandotte Blanc (W. B.) reçoit les testicules du RiR; le RiR ceux du L. B. ou du W. B. Deux souches de RiR ont été utilisées. La première vient d'un élevage voisin et n'a pas été contrôlée (20 sujets). La seconde dont la formule génétique a été vérifiée, nous a été fournie par le Domaine Expérimental Avicole du Magneraud, Station de l'Institut National de la Recherche Agronomique (129 poussins). Les sujets RiR et Wyandotte Blanc qui proviennent du Magneraud, ont été obtenus en reproduction pedigree.

Les testicules, de taille très réduite à ce stade, sont prélevés sur le donneur immédiatement après la décapitation et sont introduits sous la peau de la face inférieure de chaque aile au moyen d'un trocart de petite dimension. Une goutte de collodion obstrue la petite déchirure faite par le trocart et sert à maintenir en place le greffon. Dès que les poussins greffés sont âgés d'un mois, certains sont soigneusement castrés, d'autres ne le sont pas. 149 poussins ont été greffés au cours de deux années consécutives.

La reprise de la greffe est très variable. Nous avons distingué plusieurs cas :

1° Les greffons se développent pendant deux ou trois semaines puis ils diminuent de taille et sont résorbés complètement;

2° Les greffons se développent faiblement mais persistent;

3° Dans les cas les plus favorables, le développement se poursuit de façon constante : au bout de plusieurs mois le greffon peut être aussi gros qu'un œuf de pigeon mais n'atteint jamais la taille du testicule normal.

Des biopsies ont été pratiquées sur une dizaine de sujets porteurs de greffes plus ou moins développées. Les fragments prélevés ont été fixés au Zenker-formol pour l'examen histologique. De cet examen il ressort que nombre de cellules sont en voie de disparition, surtout à l'intérieur des tubes séminifères. Organisation histologique du testicule greffé est différente, dans certains cas, de celle du testicule normal : les tubes n'ont pas

d'individualité bien marquée; les éléments séminaux sont répartis sans ordre apparent. Dans d'autres cas le parenchyme testiculaire contient des tubes bien individualisés à l'intérieur desquels cependant, la répartition topographique des cellules ne correspond pas à la normale : des spermatozoïdes dispersés s'observent dans les tubes. Si enfin le greffon s'est développé, les tubes et leurs éléments cellulaires apparaissent normaux. Signalons le cas d'un sujet RiR greffé de testicules de Leghorn Blanc : l'examen histologique du fragment testiculaire a montré à l'intérieur de plusieurs tubes séminifères, à l'exclusion de toute autre cellule, une masse compacte de spermatozoïdes, parsemée de monocytes.

Le pourcentage de survie des greffons varie suivant que le donneur est ou n'est pas de même race que le greffé : 78 % (pour les greffons de même race), 52 % (pour les greffons de race différente) ont survécu un mois après la mise en place. Ces pourcentages tombent à 48 et 33 % respectivement au bout de 4 mois.

Lorsque l'animal est âgé de 4 à 5 mois, il prend son plumage définitif ou téléoptile. Sur certains animaux greffés, des plumes hypochroïques, voire complètement blanches, peuvent apparaître dans des zones où normalement elles ont la teinte rouge acajou caractéristique de la race RiR. Sur 59 sujets RiR greffés (testicules W. B. ou L. B.) 17 se distinguaient par la présence de plumes blanches; de constitution normale, voisines les unes des autres elles forment des îlots totalement dépigmentés. Ces plumes sont localisées dans des zones préférentielles : le haut de l'abdomen, le flanc droit et gauche, le sommet de la jambe. Parfois la dépigmentation n'affecte que la partie terminale de la plume. Ces plumes arrachées, à plusieurs reprises, ont repoussé avec les mêmes modifications pigmentaires.

Une constatation similaire a été faite lorsque l'animal est greffé avec des testicules d'un sujet de même race : sur 19 sujets RiR, greffés de testicules RiR, 4 étaient porteurs de plumes blanches dans les mêmes régions que dans le cas précédent.

Les 60 témoins conservés pendant 11 mois étaient tous du type RiR établi par le standard. Signalons cependant que l'un d'eux présenta, sur le bréchet, à l'apparition du plumage téléoptile, une seule plume blanche qui disparut deux mois plus tard et n'a jamais réapparu.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Coq témoin Rhode Island Red (3846) : jambe.

Fig. 2. — Coq témoin Rhode Island Red (3846) : bréchet.

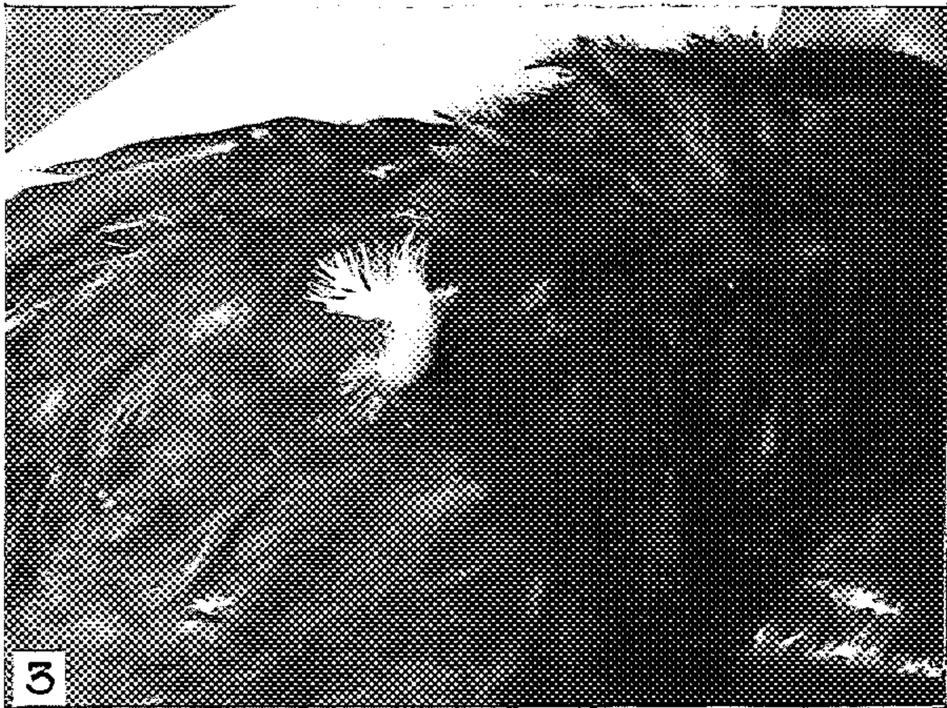
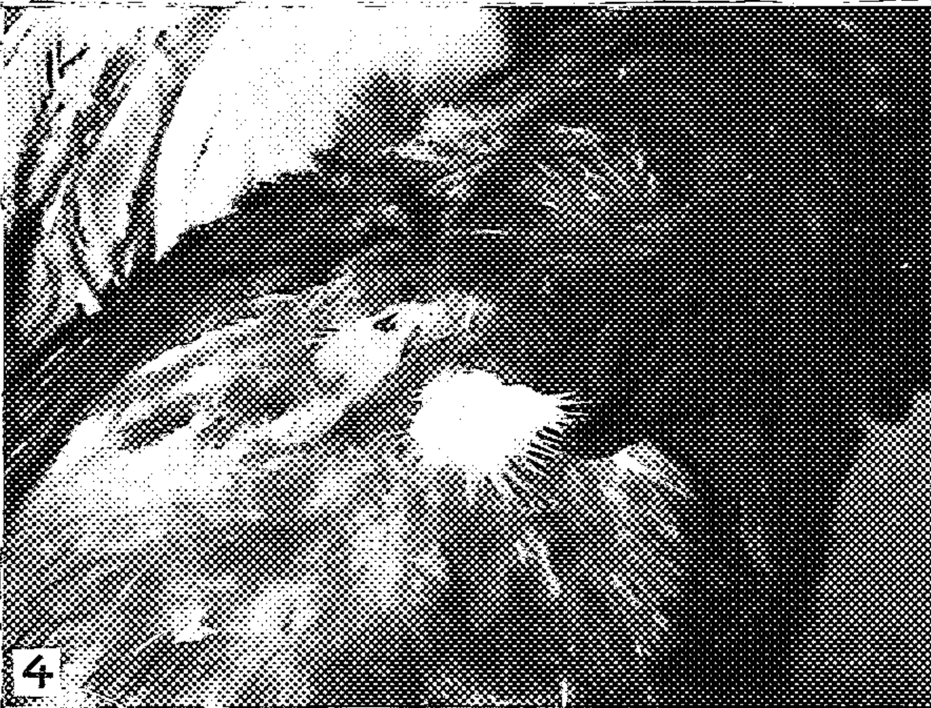
Fig. 3. — Coq RiR (3835) ayant reçu un greffon de RiR.

Fig. 4. — Coq RiR (0599) ayant reçu un greffon de Leghorn Blanc.

Fig. 5. — Coq RiR (8016) ayant reçu un greffon de Wyandotte Blanc.

Fig. 6. — Coq RiR (0768) ayant reçu un greffon de Wyandotte Blanc.


1

2

3

4

5

6

Aucune explication satisfaisante ne rend compte, pour le moment, de nos observations. Il paraît difficile de penser tout d'abord à une influence hormonale. Les expériences d'endocrinologie qui ont été conduites jusqu'à présent sur les Oiseaux, n'ont pas donné, à notre connaissance, de résultats comparables. Ni l'hormone mâle, ni l'hormone thyroïdienne ou surrénalienne n'exerce d'action aussi localisée et restreinte, le plus souvent unilatérale, sur le plumage. Les plumes qui sont complètement ou partiellement blanchies conservent, après chaque mue leur même apparence, ceci, même lorsque le greffon est en voie de régression ou a été complètement résorbé, plusieurs semaines après l'implantation.

Caridroit (1) a montré que sur certaines races de Poules, la section du nerf de l'aile entraînait un hypochroïsme accentué des plumes de l'aile correspondante. Il n'en va pas de même dans le cas qui nous occupe. L'introduction du greffon sous la peau de l'aile du jeune poussin ne ressemble en rien à l'intervention chirurgicale nécessitée par le sectionnement du nerf brachial : la pénétration d'un fin trocart, ne provoque, en effet, qu'une très faible lésion traumatisante. Par ailleurs, si le trocart seul est introduit sans greffe, l'animal n'est pas porteur de plume blanche.

Il ne semble pas davantage que la pression exercée par le greffon, après son développement, sur le complexe vasculo-nerveux de l'aile soit à prendre en considération. Nous avons, en effet, rencontré des coqs porteurs de plumes blanches alors que le greffon avait disparu complètement avant l'apparition du plumage téléoptile.

Cette expérience reprise sur des poussins mâles Bresse Noire greffés de testicules de Leghorn Blanc n'a pas entraîné de modifications comparables; il se pourrait dès lors que nous nous trouvions en présence d'un phénomène propre à la race RiR, dont la sensibilité pigmentaire se manifeste sous des influences qui restent à déterminer.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) *XVe Réunion de l'Association des Physiologistes*, Toulouse, 1947, p. 127.

(*Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France.*)

BIOLOGIE. — *Mise en évidence d'une substance attractive extraite du corps des ouvrières d'abeilles non orphelines* (Apis mellifica. L.). Note (*) de Mlle **Janine Pain** et M. **Michel Barbier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Il est maintenant établi que les reines d'abeilles produisent une phérormone [1], dont l'une des caractéristiques est sa forte attractivité à l'égard des jeunes ouvrières [2]. Celles-ci, attirées par l'odeur de la reine, viennent lécher ses téguments, et il s'ensuit une inhibition du développement de leurs ovaires [3].

La mise en évidence par Butler [4] de la présence de cette phérormone dans le contenu stomacal des ouvrières, nous a conduit à la rechercher aussi dans les extraits d'ouvrières.

Le problème présente un gros intérêt, vu les difficultés qu'on rencontre à se procurer des reines en quantités suffisantes pour extraire la substance active.

Nous avons donc effectué des extractions parallèlement, sur 1 kg d'abeilles élevées en présence de leur reine d'une part, et sur 1 kg d'abeilles orphelines d'autre part. Les abeilles, tuées par des vapeurs d'éther, ont été broyées dans un appareil broyeur mélangeur et extraites jusqu'à épuisement par le butanol tertiaire, en étuve à 40°. Les extraits filtrés, concentrés sous vide avec barbotage d'azote, sont repris plusieurs fois par l'acétone chaude. La partie soluble dans l'acétone est ensuite séparée en fraction acide et en fraction neutre, par le carbonate de sodium; à cet effet, l'extrait acétonique à pH 2, est repris successivement par le pentane (en chambre froide à 5°), par l'éther, puis le chloroforme. Ces trois solutions sont ensuite séparées en fraction neutre et en fraction acide par le carbonate de sodium. La fraction acide, ainsi extraite du pentane, contient le maximum d'activité. Jusqu'à ce point, les détails précis de cette séparation ont été décrits précédemment lors de l'isolement du 24-méthylène-cholestérol à partir des reines d'abeilles, ainsi que des abeilles ouvrières [5], [6]. Le principe actif a pu être concentré davantage par distillation du mélange d'acides dans un appareil à distillation moléculaire; dans cette distillation, la fraction passant vers 90° sous 0,01 mm montre le maximum d'activité. Nous avons ainsi obtenu des fractions brutes à partir des reines dont 200 μg déposés sur le papier filtre suffisaient à attirer de 10 à 15 jeunes ouvrières (taches de 1 cm de diamètre environ). En effectuant cette série d'extractions et de séparations sur 1 kg d'abeilles élevées en présence de leur reine, nous avons pu isoler une fraction dont l'activité totale correspondait approximativement à 14 reines. Par contre, la répétition de cette opération sur 1 kg *d'abeilles orphelines conduit à une fraction totalement inactive,*

même en déposant sur le papier filtre plusieurs milligrammes du distillat correspondant à la fraction active.

Ceci semble montrer que la fraction attractive de la phérormone serait transmise aux ouvrières par la reine. Cependant, nous ne rejetons pas *a priori* l'hypothèse que la substance soit sécrétée par les deux catégories de femelles. Il se peut en effet qu'elle existe chez les ouvrières orphelines, mais qu'elle soit masquée par un mécanisme particulier encore inconnu.

La répétition des essais effectués jusqu'à ce jour, à partir d'extraits de reines, et d'ouvrières non orphelines, nous ont montré dans les deux cas, que cette attractivité *n'était pas due à une seule substance mais à un mélange de substances acides* (7).

Jusqu'à présent, on avait pensé que la substance attractive et celle inhibant la construction des cellules royales, étaient une seule et même substance. Or la substance inhibitrice de la formation des cellules royales, isolée récemment à l'état pur par Butler, Callow et Johnston (8), n'est pas celle qui est responsable de l'attractivité. Il est probable que la substance isolée par Butler constitue seulement un des constituants de la phérormone.

D'après Vuillaume d'ailleurs (9), l'inhibition de la construction des cellules royales, peut être provoquée par des substances non spécifiques, extraites notamment des bourgeons de peuplier.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) P. Karlson et M. Lüscher, *Naturwiss*, 46, 1959, p. 63-64.
(2) J. Pain, *Ins. Soc.*, 3, n° 1, 1956, p. 190-202.
(3) J. Pain, *Ins. Soc.*, 2, n° 1, 1955, p. 35-43.
(4) C. G. Butler, *Proc. R. Entom. Soc. Lond.* (A), 31, 1956, p. 12-15.
(5) M. Barbier, T. Reichstein, O. Schindler et E. Lederer, *Nature*, 184, 1959, p. 732.
(6) M. Barbier et O. Schindler, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1998-2005.
(7) Une Communication détaillée sera faite à ce sujet, au XIe Congrès international d'Entomologie de Vienne 1960, Symposium sur la chimie des insectes.
(8) C. G. Butler, R. K. Callow et N. C. Johnston, *Nature*, 184, 1959, p. 1871.
(9) M. Vuillaume, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1298.

(*Station de Recherches Apicoles, Bures-sur-Yvette; Institut de Biologie Physico-chimique, Paris.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Nouveaux organismes marins présentant des effets de fluorescence par l'action des rayons ultraviolets.* Note (*) de M. **René Catala-Stucki**, présentée par M. Louis Fage.

Une première communication ([1]) a rendu compte de la découverte que nous avions faite à notre Station de Biologie marine (Aquarium de Nouméa) des effets de fluorescence chez les coraux de profondeur. Depuis lors, de nouveaux éléments sont venus s'ajouter à la connaissance de ces phénomènes.

Des coraux de faible profondeur (entre 1 et 3 m) sont également fluorescents, en particulier dans les genres *Favia*, *Favites*, *Goniopora*, *Lobophyllia*, *Trachyphyllia* et *Galaxea*.

Des organismes appartenant à d'autres ordres et soumis aux mêmes radiations d'ultraviolets ([2]) y répondent avec plus ou moins d'intensité. Ce sont :

1° Chez les Octocoralliaires, un Alcyonaire, récolté à 35 m de profondeur, à l'intérieur du lagon de Nouméa, *Solenopodium steckei* Kük, dont les polypes, bruns en lumière de jour, deviennent intensément vert brillant en fluorescence.

2° Chez les Actiniaires, des Actinies non encore identifiées voisines des *Anemonia*, récoltées sur le même fond et dont les tentacules uniformément brun clair en lumière du jour deviennent rougeâtres mais dont l'extrémité fait apparaître une couleur verte d'une grande intensité.

3° Chez les Monocératides, des formes en vase du genre *Euspongia* (de la même région et de la même profondeur) dont la couleur naturelle lie de vin passe, en fluorescence, au rougeâtre-violacé.

4° Chez les Crinoïdes, plusieurs Comatules non encore identifiées, trouvées à 1,50 m de profondeur et dont la teinte normale jaune mat passe à un or très lumineux.

Cet addendum à la liste précédemment donnée des coraux fluorescents montre que le nombre et la diversité des organismes marins qui réagissent aux radiations ultraviolettes sont beaucoup plus importants qu'on aurait pu le penser et qu'ainsi la voie est ouverte à de multiples recherches se rapportant à ces phénomènes de fluorescence et aux pigments qui en sont le siège ([3]).

(*) Séance du 1er février 1960.

([1]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1678.

([2]) Longueur d'ondes : 3 600 Å.

([3]) C'est aux mêmes conclusions qu'arrive M. Richard G. Woodbridge qui, dans une Note du 25 juillet 1959 (*Nature*, n° 4682, p. 259), signale les applications de la lumière ultraviolette aux recherches sous-marines.

BIOLOGIE MARINE. — *Étude histologique des coraux fluorescents de profondeur.* Note (*) de M. **Yves Peloux**, présentée par M. Louis Fage.

Dans une Note présentée à l'Académie des Sciences en novembre 1958 [1], M. R. Catala-Stucki faisait état des premiers effets de fluorescence par irradiation ultraviolette sur des coraux de profondeur à l'Aquarium de Nouméa. Dans le but de contribuer à une étude plus approfondie de ce phénomène, nous avons pratiqué l'examen histologique de plusieurs spécimens de ces coraux de profondeur.

Parmi les coraux donnant une fluorescence verte, nous avons examiné :

— des Goniopora (*Goniopora lobata* M. E. et H.) dont certains échantillons sont fortement fluorescents, tandis que d'autres ne présentent qu'une fluorescence très minime;

— un *Euphyllia picteti* Bedot;

— un Alcyonnaire de profondeur (*Solenopodium steckei* Kuk.).

En outre, un échantillon de *Cynarina* (*Cynarina lacrymalis* M. E. et H.) donnant une fluorescence rouge-orangée par irradiation ultraviolette a pu être étudié.

L'examen histologique a été conduit de la manière suivante : une coupe à main levée de l'organisme vivant a permis de situer les zones fluorescentes dans le corps de l'animal en utilisant un éclairage ultraviolet pour l'examen microscopique. Nous avons pu vérifier que cette fluorescence était conservée après fixation au formol. Ces préparations étaient ensuite comparées avec des coupes histologiques exécutées après fixation au formol à 10 % et inclusion à la paraffine. Le liquide de Duboscq-Brasil s'est également comporté comme un excellent fixateur. Les coupes étaient ensuite examinées sans coloration, avec éclairage aux rayons ultraviolets ou après diverses colorations : hémalun-phloxine, bleu de méthylène, trichrome de Masson, hématoxyline phosphotungstique de Mallory.

Nous avons pu ainsi constater que :

1° Toute propriété fluorescente disparaît après les manipulations d'inclusion à la paraffine.

2° Le support des propriétés fluorescentes paraît se localiser au niveau de cellules chargées de granulations, nettement visibles après coloration, du moins en ce qui concerne les organismes à fluorescence verte. Ces granulations apparaissent en effet colorées :

— en rouge après la coloration hémalun-phloxine;

— en bleu foncé après coloration au bleu de méthylène;

— en rouge après coloration trichromique de Masson;

— en violet noir après coloration par l'hématoxyline phosphotungstique de Mallory qui les met en évidence de façon très précise.

La forme de ces granulations est grossièrement arrondie ou ovalaire, avec des dimensions de 1 à 2 μ sur 0,5 à 1 μ.

Dans le genre *Goniopora*, les cellules chargées de granulations se rencontrent exclusivement dans l'endoderme, enchevêtrées avec de nombreuses algues (zooxanthelles très probablement). Leur abondance est fonction de l'intensité de la fluorescence du spécimen examiné. Nous n'en avons jamais rencontré dans les coupes de coraux très faiblement fluorescents, qui présentent par ailleurs une architecture identique. Ces cellules, allongées dans l'ensemble perpendiculairement à la mésoglée, présentent de nombreuses ramifications, une forme arrondie ou ovalaire ayant pu être notée plus rarement. Le noyau, petit, à chromatine dense, est souvent masqué par les granulations. Enfin, il est intéressant de constater que ces cellules chargées de granulations sont beaucoup plus denses sur une des faces des tentacules, probablement la face exposée à la lumière.

La fluorescence de l'*Euphyllia* est au contraire strictement limitée à l'ectoderme. L'examen histologique montre que des granulations aux mêmes affinités tinctoriales que les précédentes se rencontrent dans des cellules allongées, perpendiculaires à la mésoglée, cylindriques ou coniques à extrémité effilée externe. L'endoderme, riche en zooxanthelles, ne contient que des cellules exemptes de toute granulation.

Nous retrouvons chez *Solenopodium* une structure identique à celle des *Goniopora*. Toutefois, cet organisme est extrêmement fluorescent et les granulations y sont très abondantes avec une nette prédominance à l'extrémité des tentacules. Là encore, une seule face des tentacules est richement pourvue de cellules chargées de granulations.

L'étude des spécimens de *Cynarina* est encore en cours. La fluorescence rouge-orangé a son support au niveau de l'ectoderme, mais nous n'avons pu trouver de formations similaires aux granulations des coraux fluorescents verts dans les cellules ectodermiques de ces organismes. Il est probable que la substance fluorescente se présente de façon diffuse.

*En conclusion*, les recherches histologiques pratiquées à partir des coraux fluorescents de profondeur nous ont conduit à situer la propriété fluorescente, pour les coraux fluorescents verts, au niveau de granulations présentes dans des cellules endodermiques ou ectodermiques selon les genres. Bien que la substance fluorescente elle-même ait disparu au cours des opérations d'inclusion, ces granulations paraissent en constituer le support.

En ce qui concerne les coraux à fluorescence rouge-orangé, cette fluorescence se présente de façon diffuse au niveau de l'ectoderme.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1678.

(*Institut Pasteur, Nouméa.*)

ENZYMOLOGIE. — *Sur la présence, dans les filtrats de culture du staphylocoque d'enzymes attaquant les lipides (graisse neutre, ovolipides, lécithine) et la caséine.* Note (*) de MM. **Rémy Richou**, **Jean Pantaléon** et **Claude Quinchon**, présentée par M. Gaston Ramon.

Dans une précédente Note [1], nous avons montré que de nombreux staphylocoques élaborent une toxine active vis-à-vis du jaune d'œuf. Dans de nouveaux essais, nous avons étudié l'action de 59 toxines staphylococciques, produites par 17 souches microbiennes différentes, vis-à-vis du jaune d'œuf, d'une graisse neutre, d'une lécithine et d'une caséine et cherché à préciser si l'activité qu'exercent certaines toxines sur les ovolipides doit être imputée à une lécithinase ou à une lipase.

Nous avons employé une *méthode de diffusion en gélose* qui nous a donné toute satisfaction.

Le *milieu de base utilisé* est la gélose de Mac Lund (modifiée par Colmer).

Ce milieu de base chauffé, puis ramené à 55°, est additionné soit d'une émulsion de jaune d'œuf, soit d'huile de maïs vierge (produit brut, ni raffiné, ni hydrogéné) et d'une solution de sulfate de bleu de Nil, soit de lécithine pure, soit de caséine (caséine d'après Hammarstein) et d'une solution de tournesol, dans des proportions que nous préciserons par la suite.

Il est alors réparti, à raison de 20 ml, dans des boîtes de Pétri, parfaitement plates, de 10 cm de diamètre. On pratique, dans la gélose, des cupules de 8 mm de diamètre avec un emporte-pièce métallique.

On dépose, dans ces cupules, sous le volume de 1/20e de millilitre, la toxine pure ou diluée au 1/3, 1/10, 1/30, 1/50, 1/100, 1/300, 1/500, etc.

Les boîtes de Pétri sont placées pendant 24 h à l'étuve à 45° (température à laquelle l'action enzymatique est maximale). On fait alors la lecture des réactions qui, lorsqu'elles sont positives, se traduisent par un virage de l'indicateur coloré ou un halo d'éclaircissement ou encore par une zone de précipitation autour des cupules.

Il nous semble nécessaire de préciser que les toxines staphylococciques donnent, par diffusion :

*dans la gélose au jaune d'œuf* : une zone d'éclaircissement avec parfois, secondairement, une zone de précipitation autour de la cupule qui peut, en s'étendant, masquer plus ou moins le premier phénomène;

*dans la gélose additionnée d'huile de maïs et de bleu de Nil :* une zone bleue intense, témoin d'une action lipasique, qui peut être entourée, avec certaines toxines, d'un liséré clair. Si l'on pulvérise alors, à la surface de la gélose, une solution aqueuse à 4 % de chlorhydrate de tétraméthyl phénylène-diamine, on constate, dans les heures qui suivent, pour un

nombre important de toxines, l'apparition d'une zone pourpre, caractéristique d'une action oxydasique;

*dans la gélose à la lécithine :* une zone de précipitation;

*dans la gélose à la caséine :* une zone de précipitation plus ou moins marquée, qui se colore en bleu lorsqu'on a ajouté, à la gélose, une solution de tournesol (phénomène d'alcalinisation).

*Toxines produites par diverses souches de staphylocoques.*

| N° de la toxine. | Souches de staphylocoque. | Activité (en unités) vis-à-vis : du jaune d'œuf. | d'une graisse neutre. | de la lécithine. | de la caséine. |
|---|---|---|---|---|---|
| 2013.... | Bouley | +500 —800 | +300 —500 (L. C.) (*) | —1 | —10 +30 |
| 2063.... | » | +100 —300 | + 30 — 50 (L. C.) | —1 | —1 |
| 2110.... | Dourieb | —1 | —1 | —1 | + 3 —10 |
| 1070.... | Paraf | +500 —800 | +300 —500 | —1 | - |
| 2059.... | » | +100 —300 | +100 —300 | —1 | + 3 —10 |
| 2060.... | » | +100 —300 | +100 —300 (L. C.) | —1 | + 3 —10 |
| 2124.... | Oxford | + 1 — 3 | + 3 — 10 | —1 | —1 |
| 2171.... | 53 | + 50 —100 | + 10 — 30 (L. C.) | —1 | - |
| 2165.... | U | —1 | —1 | —1 | —1 |
| 2166.... | U | —1 | —1 | —1 | —1 |
| 2066.... | Saint-Denis | +100 —300 | +100 —300 | —1 | + 3 —10 |
| 2137.... | » | —1 | —1 | —1 | —1 |
| 2068.... | Hautefort | +300 —500 | +300 —500 (L. C.) | —1 | + 3 —10 |
| 2126.... | 18 | —1 | —1 | —1 | —1 |

| | | Pouvoir hémolytique. D. T. H. | D. M. H. | Pouvoir gélatinolytique (unités). |
|---|---|---|---|---|
| 2013.... | Bouley | +0,10 —0,12 | 1/1 600 | +10 —15 |
| 2063.... | » | +0,20 —0,25 | 1/900 | —1 |
| 2110.... | Dourieb | +0,07 —0,10 | 1/1 800 | +10 —15 |
| 1070.... | Paraf | +0,05 —0,07 | 1/2 000 | +10 —15 |
| 2059.... | » | +0,12 —0,15 | 1/1 200 | + 7 —10 |
| 2060.... | » | +0,05 —0,07 | 1/2 000 | + 7 —10 |
| 2124.... | Oxford | +0,40 | 1/80 | —1 |
| 2171.... | 53 | +0,10 —0,12 | 1/1 500 | —1 |
| 2165.... | U | +0,07 —0,10 | 1/1 800 | —1 |
| 2166.... | U | +0,10 —0,15 | 1/1 500 | —1 |
| 2066.... | Saint-Denis | +0,20 —0,25 | 1/700 | +20 —30 |
| 2137.... | » | +0,40 | +1 | 3 |
| 2068.... | Hautefort | —0,05 | 1/2 000 | +20 —30 |
| 2126.... | 18 | +0,40 | 1/40 | + 1 — 3 |

(*) L. C., liséré clair.

Si, par exemple, une toxine staphylococcique diluée au 1/10 donne une réaction positive, nous dirons qu'elle a une activité d'au moins 10 unités vis-à-vis de la substance incorporée à la gélose.

Nous avons évalué, d'autre part, le pouvoir gélatinolytique et le pouvoir hémolytique de ces diverses toxines en recherchant leur dose test hémo-

lytique (D. T. H.) et leur dose minimale hémolytique (D. M. H.) en utilisant des globules de lapin comme indicateur de la réaction.

Le tableau ci-contre rend compte de certains des résultats obtenus.

L'examen de ce tableau permet un certain nombre de déductions :

Les toxines élaborées par les souches Bouley, Paraf, Oxford 53, Saint-Denis, Hautefort présentent une activité vis-à-vis du jaune d'œuf, laquelle, pour certaines d'entre elles, peut être comprise entre 500 et 800 unités. Par contre, les toxines produites par les souches Dourieb, U et 18 n'ont, vis-à-vis de jaune d'œuf, aucune activité.

Il faut noter que les toxines actives vis-à-vis du jaune d'œuf se montrent également actives vis-à-vis de la graisse neutre utilisée, alors qu'elles n'ont aucune action sur la lécithine. *Ce fait nous apparaît extrêmement intéressant puisqu'il semble prouver que l'action exercée sur les ovolipides est due à une lipase et non à une lécithinase.* On constate, d'autre part, l'existence d'un rapport certain entre l'activité lipasique et le pouvoir hémolytique.

On remarque que peu de souches se montrent capables d'élaborer, à un très faible taux d'ailleurs, un principe caséolytique.

Avec des filtrats différents, obtenus à partir d'une même souche, nous avons constaté que seules les toxines fortement hémolytiques renferment une lipase. Toutefois certaines souches produisent encore des toxines très hémolytiques bien que ne manifestant qu'une faible activité enzymatique sur la graisse neutre et l'ovolipide.

Le pouvoir gélatinolytique des toxines semble, par contre, n'avoir aucun rapport avec leurs propriétés hémolytiques et leur activité vis-à-vis du jaune d'œuf, d'une graisse neutre, d'une lécithine et d'une caséine.

Ces résultats prouvent, une fois de plus, la multiplicité des propriétés de la toxine staphylococcique, qui en dehors de ses pouvoirs hémolytique, dermonécrotique, léthal, possède des propriétés lipasique, caséolytique, etc

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) R. Richou, Cl. Quinchon et J. Pantaléon, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2131.

BIOCHIMIE GÉNÉTIQUE. — *Sur un mécanisme moléculaire de mutagénèse par l'acide nitreux.* Note de M. **Robert Lavallé**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action de l'acide nitreux sur l'ADN conduit nécessairement à des substitutions de paires de nucléotides au moment de la réplication, pour autant que les bases désaminées soient l'adénine ou la cytosine.

On sait que l'action mutagène de l'acide nitreux s'exerce sur l'acide désoxyribonucléique (ADN) aussi bien que sur l'acide ribonucléique (ARN). Nous nous proposons de discuter ici le mode d'action de l'acide nitreux sur l'ADN normal, à double hélice.

Les données classiques suivantes sont à la base du mécanisme proposé : 1° la structure de l'ADN est celle proposée par Watson et Crick; 2° la réplication de l'ADN est du type semi-conservatif; 3° l'information génétique est contenue, en partie au moins, dans la séquence de bases de l'ADN. En outre, nous admettons que la mutation est le résultat de la substitution d'une seule paire de nucléotides par l'autre.

Des modèles moléculaires, basés sur ces principes, ont déjà été proposés : mutations spontanées [5], mutations induites par les analogues de base [1]. Le mode d'action de l'acide nitreux envisagé ici, conduit également à la substitution d'une paire de nucléotides par l'autre.

On sait que l'acide nitreux agit sur les bases puriques et pyrimidiques en les désaminant : $R{-}NH_2 + HNO_2 \rightarrow R{-}OH + H_2O + N_2$. Ainsi, l'adénine (A), la guanine (G), la cytosine (C) deviennent respectivement l'hypoxanthine (HX), la xanthine (X), l'uracile (U). Dans l'ADN, les fonctions amines de ces trois bases sont engagées dans des liaisons H.

L'action de l'acide nitreux peut alors être décomposée suivant le schéma hypothétique (*fig.* 1), généralement admis par les chimistes : formation d'une nitrosoamine (*b*), puis migration de proton sur l'atome d'oxygène, élimination simultanée de $N_2$ et apparition du groupe OH (*c*). C'est alors qu'interviendrait la réaction essentielle qui expliquerait l'action mutagène de l'acide nitreux. Rappelons d'abord que, à l'état libre, l'hypoxanthine, la xanthine et l'uracile existent normalement sous forme cétonique [2]. Ceci a récemment été démontré expérimentalement pour l'hypoxanthine [3]. Or, au moment de la réplication, il y a rupture des liaisons hydrogènes et le groupe OH des bases considérées devient libre. La réaction importante $c \rightarrow d$ se placerait à cet instant, l'hypoxanthine, la xanthine et l'uracile passant automatiquement de la forme énolique à la forme cétonique.

Avant d'examiner en quoi cette réaction est importante et quelles en sont les implications, revenons au mécanisme de la désamination. Un point en est discutable, à savoir le stade ultime auquel arrive la réaction

juste avant la réplication. En effet, ou bien la fonction amine est considérée comme une amine primaire et le stade précédant la réplication est alors le stade (*c*), ou bien l'amine doit être considérée comme secondaire, et alors l'action de l'acide nitreux s'arrête au stade (*b*). Dans ce dernier cas, les réactions $b \rightarrow c$ et $c \rightarrow d$ s'effectuent simultanément. Quoi qu'il en soit, le résultat global de la désamination est l'apparition, au moment de la réplication, des formes cétoniques de l'hypoxanthine, de la xanthine et de l'uracile. Il reste à voir maintenant quelles sont les conséquences de cette transformation.

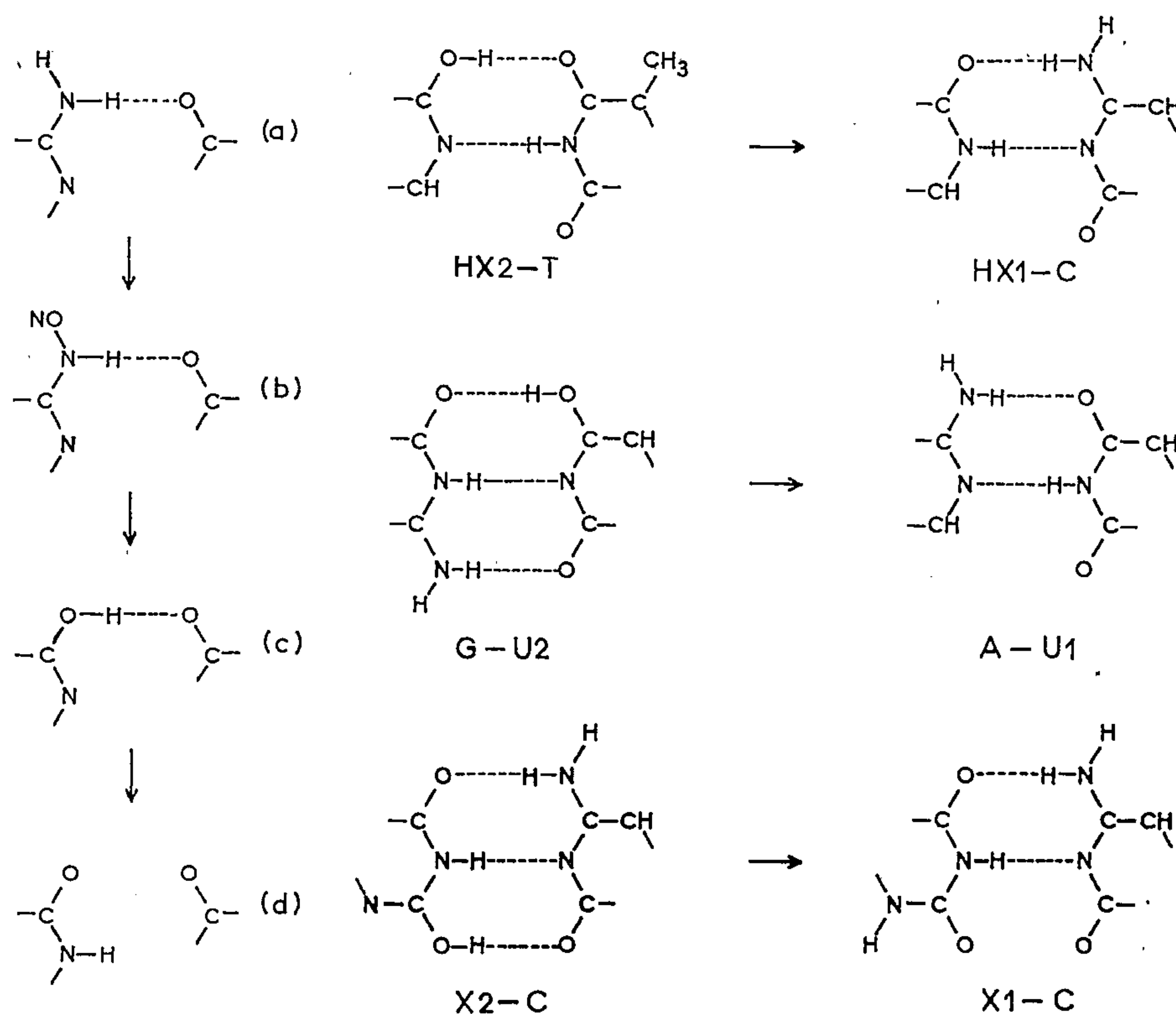


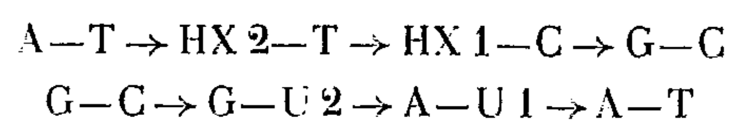

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Dans cette figure, ainsi que dans les suivantes, seules sont représentées les portions des molécules participant à la réaction. Pour fixer les idées, c'est la paire A-T qui est figurée ici.

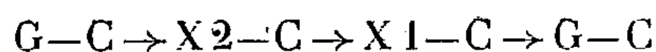
Fig. 2. — Le chiffre 1 désigne la forme cétonique, le chiffre 2 la forme énolique obtenue par désamination.

L'examen des formules (*fig.* 2) montre que l'hypoxanthine et l'uracile changeront de partenaire au moment de la réplication. Lors de la resynthèse d'une double hélice, une paire de nucléotides sera ainsi automatiquement remplacée par l'autre :



$$A-T \rightarrow HX\,2-T \rightarrow HX\,1-C \rightarrow G-C$$
$$G-C \rightarrow G-U\,2 \rightarrow A-U\,1 \rightarrow A-T$$

La xanthine, par contre, ne change pas de possibilité d'appariement :




Ce n'est que sous les formes X 3 et X 4 (*fig.* 3), que la xanthine peut s'apparier à la thymine (T), mais il n'y a aucune raison de penser que ces formes existent dans la cellule. La désamination de la guanine ne doit donc pas donner lieu à un événement mutationnel.

Selon ce modèle, la substitution d'une paire de nucléotides par l'autre serait donc le résultat *nécessaire* de l'action de l'acide nitreux sur l'ADN, pour autant que l'une ou l'autre de deux bases (adénine et cytosine) parmi quatre, soient touchées. Cette déduction théorique est à rapprocher du résultat expérimental, de Schuster et Schramm ([4]). Ces auteurs ont montré

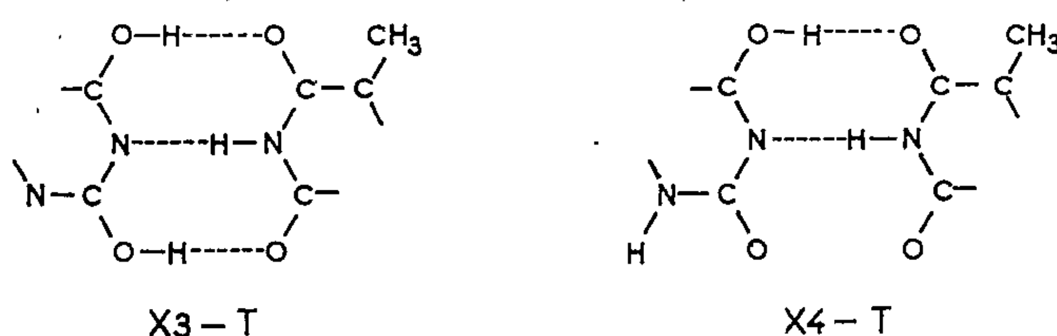



Fig. 3. — Les chiffres 3 et 4 désignent deux formes tautomères de type énolique.

que le rendement de l'action de l'acide nitreux sur l'ARN du virus de la mosaïque du tabac est de 0,5, ce qui signifie que 50 % des bases ne peuvent subir, même une seule désamination, sans qu'il s'ensuive une inactivation du virus. Les auteurs en concluent que l'acide nitreux n'a d'action efficace que si celle-ci porte sur deux types de bases parmi les quatre formant l'ARN. Si un tel rendement de 0,5 pouvait être également démontré dans le cas de l'ADN, on pourrait peut-être en déduire que l'ARN se réplique suivant un mécanisme de type semi-conservatif, le stade double hélice étant transitoire dans le cas de l'ARN et persistant dans le cas de l'ADN.

([1]) E. Freese, *J. Mol. Biol.*, 1, 1959, p. 87.
([2]) D. O. Jordan, *in* E. Chargaff et J. N. Davidson, *The nucleic acids*, Academic Press, 1, 1955, p. 447.
([3]) S. F. Mason, in *Ciba Foundation Symposium on the chemistry and biology of purines*, J. et A. Churchill, p. 60.
([4]) H. Schuster et G. Schramm, *Z. Naturf.*, 13 *b*, 1958, p. 697.
([5]) J. D. Watson et F. H. C. Crick, *Nature*, 171, 1953, p. 964.

(*Service de Physiologie microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

HISTOLOGIE. — *Nouvelle matière d'inclusion hydrosoluble pour la cytologie électronique.* Note de M. **Willy Stäubli**, présentée par M. Robert Courrier.

L'auteur présente une nouvelle méthode d'inclusion pour la microscopie électronique, ne nécessitant pas la deshydratation à l'alcool et permettant l'utilisation de fixateurs employés en histochimie.

On sait que, dernièrement, plusieurs matières d'inclusion nouvelles ont été préconisées pour l'ultramicrotomie : l'araldite ([1]), le vestopal ([2]) et le plexigum ([3]). Ces substances offrent certains avantages par rapport à la technique courante au méthacrylate. Cependant, leur emploi exige la déshydratation à l'alcool ou à l'acétone, susceptible de créer des artefacts considérables au niveau des ultrastructures cellulaires, surtout si l'on emploie des fixateurs autres que l'acide osmique.

Gibbons ([4]), ([5]) a le premier utilisé une nouvelle matière nommée « aquon » (epoxi resin Epon 812) qui permet l'inclusion complète des tissus sans déshydratation préalable à l'alcool. L'application de cette substance à l'histologie et la cytologie électronique paraît, *a priori*, très prometteuse; cette méthode devrait permettre l'emploi des fixateurs utilisés en histochimie, par exemple le formol, ce qui faciliterait l'utilisation ou la mise en évidence d'enzymes variées.

Le but de ce travail est de présenter un nouveau procédé d'inclusion qui n'exige pas l'emploi d'alcool ou d'acétone.

1. *Méthode.* — La nouvelle matière d'inclusion hydrosoluble que nous présentons ici est une résine brunâtre qui, avant la polymérisation, est composée de quatre substances différentes :

| Composants. | Miscibilité avec l'eau. | Viscosité. | Volume présent dans le mélange de polymérisation (cm³). |
|---|---|---|---|
| Produit d'essai X 133/2097 (*) ([a])... | Illimité | Faible | 5 |
| Durcisseur 964 (**)............... | Nulle | Moyenne | 11,7 |
| Accélérateur 960 (***)............. | Limitée | Moyenne | 1,0-1,2 |
| Plastifiant (****)................. | Nulle | Faible | 0,2-0,4 |

(*) Polyépoxyde aliphatique soluble dans l'eau.

(**) Anhydride d'un diacide avec chaîne latérale aliphatique.

(***) Dérivé phénolique portant des groupements aminés.

(****) Phtalate de dibutyle.

([a]) Le produit d'essai X 133/2097 doit être manipulé avec prudence. Toxicité possible. Les quatre produits précédents sont fabriqués et vendus par C. I. B. A, Société anonyme à Bâle (Suisse).

L'inclusion des tissus fixés s'effectue à travers une série de bains d'un mélange d'eau et de X 133/2097, à concentration croissante, suivant le schéma ci-dessous :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 30 %..... | 30 mn | 90 %..... | 45 mn |
| 50 »..... | 30 » | 100 »..... | 90 » |
| 70 »..... | 45 » | 100 »..... | 90 » |

Ensuite, on met le tissu ainsi imbibé dans le mélange de polymérisation pendant une nuit, à la température d'environ 5° C. Il est souhaitable d'agiter mécaniquement le tissu aussi bien dans les bains intermédiaires que dans le mélange de polymérisation. Puis, on prépare un nouveau mélange de polymérisation pour remplir les capsules de gélatine. Le tissu y est introduit et reste pendant 24 h dans une étuve à paraffine réglée à 50°. Les blocs atteignent ainsi une dureté légèrement inférieure à celle des blocs de méthacrylate.

La coupe de ces blocs est assez difficile. Si l'on utilise du verre ordinaire ou même un diamant, on observe fréquemment des vibrations dans les tissus. Nous avons constaté que les verres Tempax, fournis par Schott et Cie de Mayence (Allemagne), donnent de meilleurs résultats. Un angle du couteau d'environ 40° semble optimal. Le meilleur liquide d'étalement semble être une solution d'acétone de 20 à 50 %.

Les tissus fixés au formol ont un contraste très faible et leurs organites sont à peine visibles sur l'écran du microscope. Mais, il est très facile de les imprégner selon l'une des méthodes de « coloration » électronique. L'auteur a observé de très bons résultats avec l'acide phosphotungstique, le tétroxyde d'osmium, employé non pas comme fixateur mais comme « colorant », l'acétate d'uranyle et l'hydroxyde de plomb ([6]). La meilleure coloration de routine est obtenue avec une solution aqueuse à 5 % d'acétate d'uranyle sur laquelle on fait flotter, pendant 30 à 60 mn, les treillis supportant les coupes ultrafines.

2. *Résultats*. — Les tissus suivants ont été inclus avec succès selon ce procédé, après fixation au formol : thymus, foie, pancréas, testicule et rate de rat, fibroblastes et cancer mammaire de souris, testicule d'écrevisse et ovotestis d'escargot. L'ensemble des structures cellulaires est souvent remarquablement bien conservé, mais on observe également une rétraction des noyaux et du cytoplasme à des degrés variables (*fig.* 1). On retrouve la plupart des détails décrits après fixation à l'osmium, mais, d'une manière générale, les membranes sont très mal visibles ou semblent même faire défaut. Cependant l'ergastoplasme reste lamellaire et les *grains RNP* présents (*fig.* 4). Nous avons été également frappés par l'aspect différent de certains organites cellulaires : les mitochondries

EXPLICATION DES FIGURES.

Les préparations des figures 1-4 ont été fixées pendant 1 h au formol à 10 % tamponné selon Palade. Inclusion au X 133/2097. Coupe avec l'ultramicrotome Porter-Blum. Coloration des coupes pendant 1 h à l'acétate d'uranium.

Fig. 1. — Thymus de rat normal. A noter la répartition irrégulière de la chromatine. Rétraction du cytoplasme autour du noyau (G × 15 000).

Fig. 2. — Portion d'une cellule hépatique de rat normal. Noyau (N) et cytoplasme avec mitochondries (m), ergastoplasme (er), artéfacts d'inclusion typiques (→) bien visibles (G × 21 000).

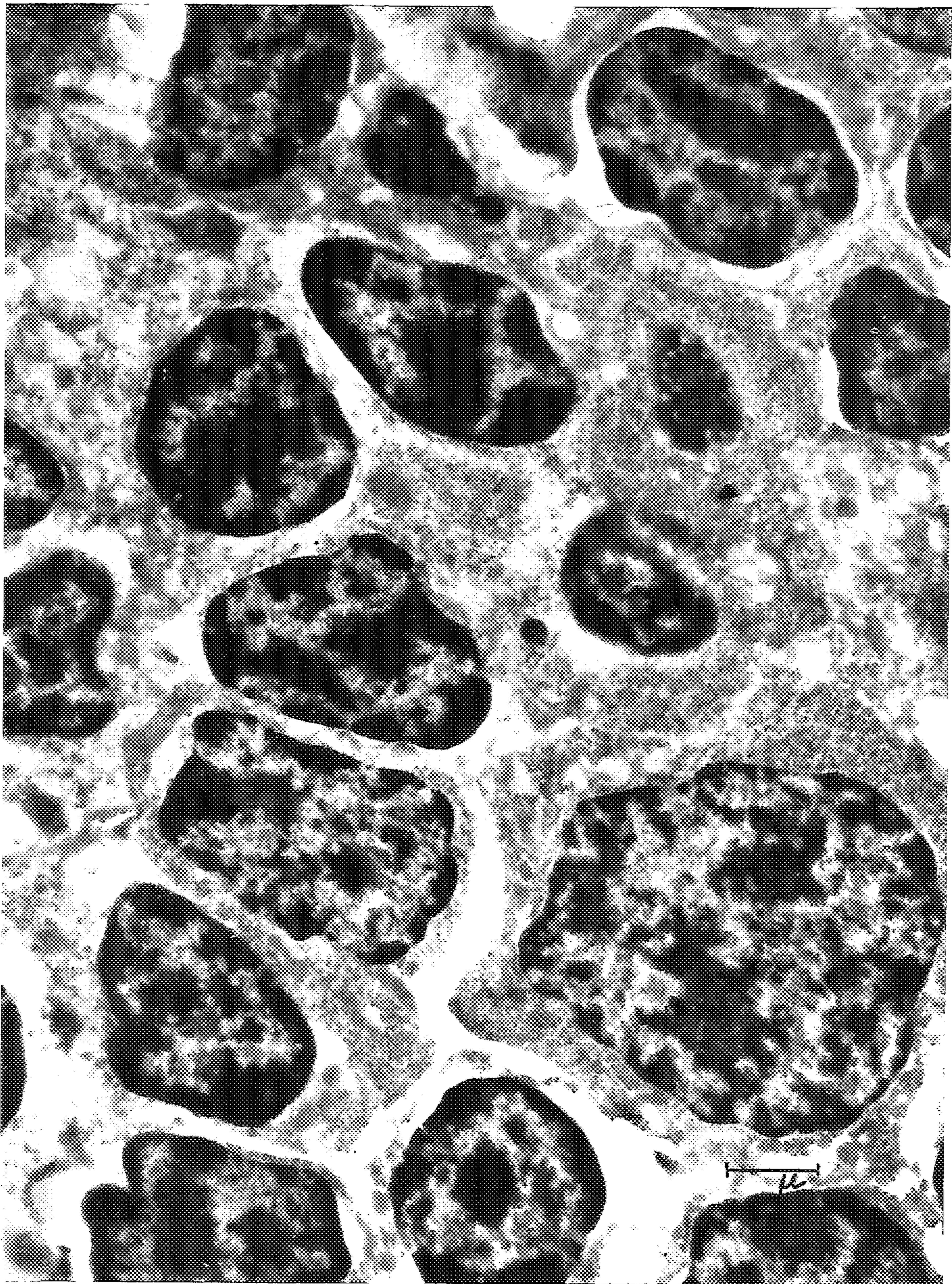



Fig. 1.

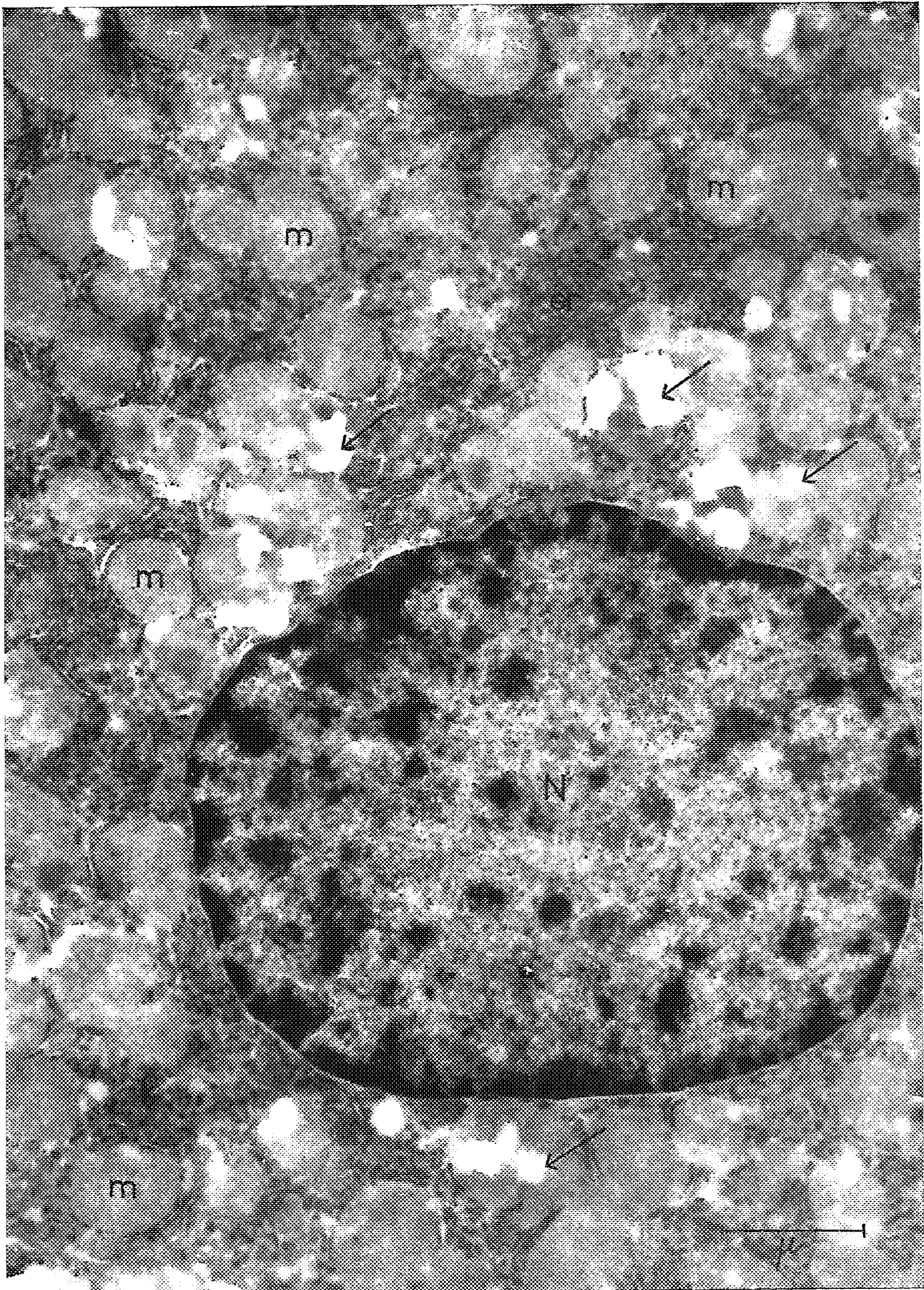



Fig. 2.

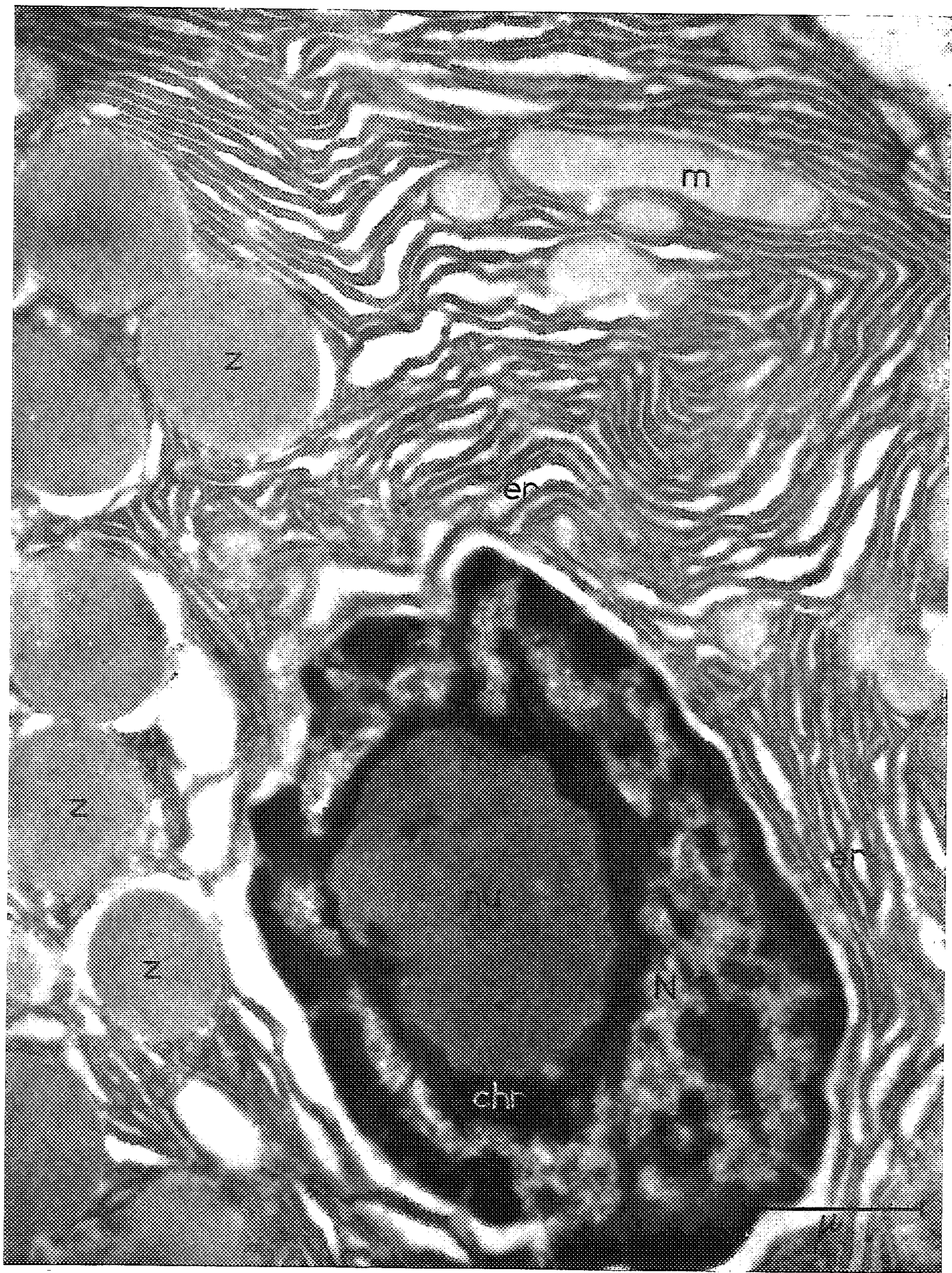



Fig. 3.

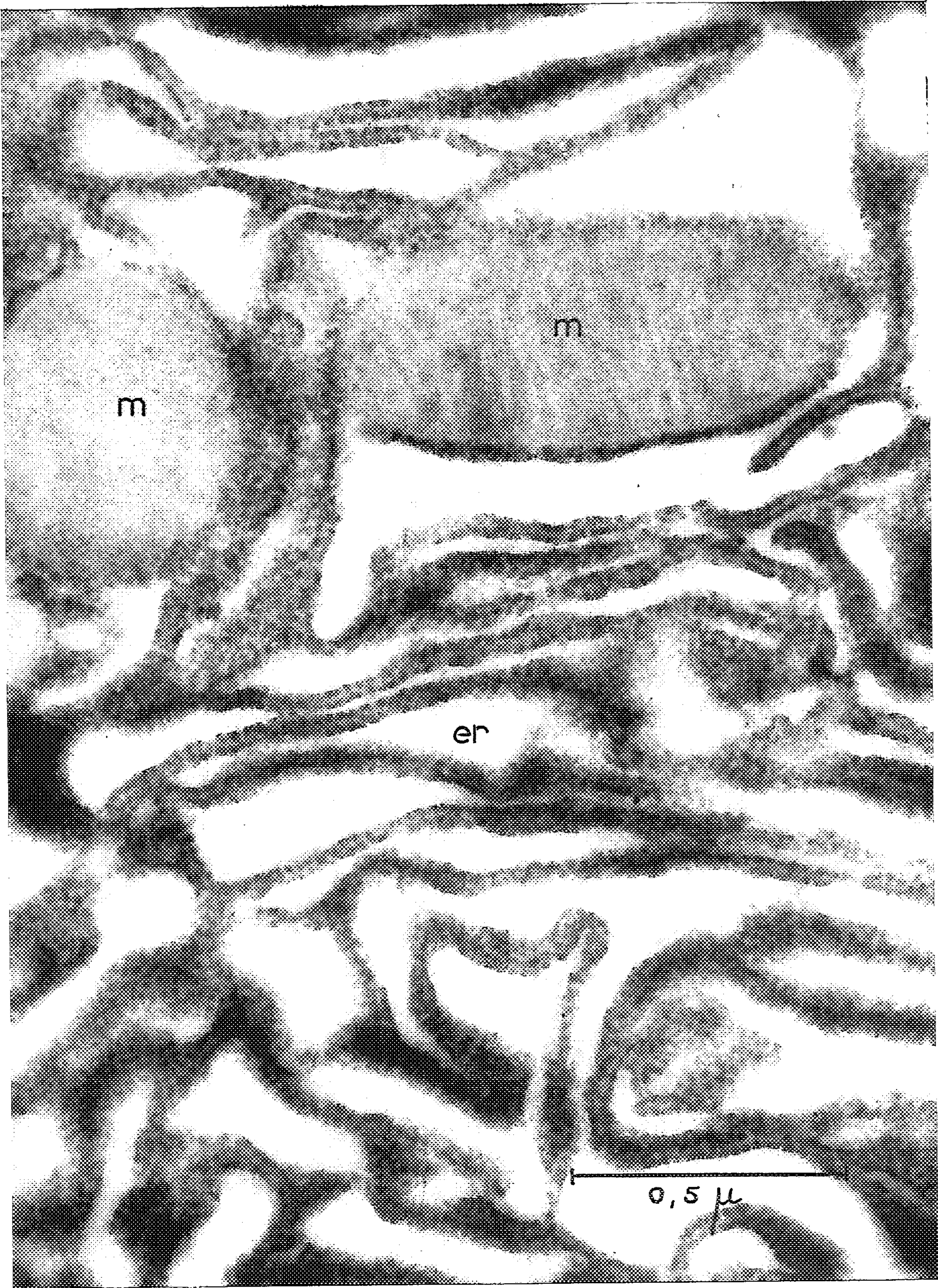



Fig. 4.

Fig. 3. — Cellule exocrine du pancréas de rat normal. Structure très différenciée du noyau (N) avec nucléole homogène (nu) chromatine (chr) et substance d'aspect floconneux et clair. Lamelles ergastoplasmiques (er), mitochondries (m) et grains zymogènes (z) (G × 30 000).

Fig. 4. — Même pancréas, plus fort grossissement. Grains RNP sur lamelles ergastoplasmiques bien visibles. Mitochondries (m) en image « négative », sans membrane. Crêtes « bien visible » (G × 92 000).

ne montrent pas les doubles membranes habituelles, elles apparaissent comme des corps homogènes et denses, dans lesquels se dessine l'image négative des crêtes. Les différences les plus intéressantes se trouvent au niveau du noyau (*fig.* 2 et 3) : la chromatine forme des amas de substance très finement grenue et très contrastée appliquée à la face interne de la membrane nucléaire. La masse nucléolaire a une trame plus fine. Elle est beaucoup moins contrastée et semble homogène. Enfin, on note la présence d'un troisième type de substance, d'apparence réticulaire ou granulaire, irrégulièrement dispersée entre chromatine et nucléole. Sa nature chimique n'est pas encore identifiée. Notons enfin que les pores nucléaires semblent se prolonger en forme de canaux à l'intérieur de la chromatine marginale.

Nous pensons que cette nouvelle matière d'inclusion permettra une intéressante comparaison avec les résultats obtenus par la méthode de routine actuelle, et en plus, facilitera le développement de méthodes cytochimiques variées et leur adaptation à la microscopie électronique.

(1) A. M. Glauert et R. H. Glauert, *J. Biochem. Biophys. Cytol.*, 4, 1958, p. 191-194.
(2) A. Ryter et E. Kellenberger, *J. Ultrastructure Res.*, 2, 1958, p. 200-214.
(3) M. Bayer et D. Peters, *J. Ultrastructure Res.*, 2, 1959, p. 444.
(4) I. R. Gibbons, *Proc. Inter. Cong. Electron microscopy Springer*, Berlin, 1958 (sous presse).
(5) I. R. Gibbons, *Nature*, 184, 1959, p. 375-376.
(6) M. L. Watson, *J. Biochem. Biophys. Cytol.*, 4, 1958, p. 727-730.

*(Laboratoire de Microscopie électronique, Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine.)*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'échange entre le $^{35}S$ du sulfate d'ammonium et le $^{32}S$ de l'indoxylsulfate en solution aqueuse.* Note de MM. **Georges Wellers** et **Jean Moretti**, présentée par M. Léon Binet.

De l'indoxylsulfate est mis en solution aqueuse avec du $^{35}SO_4Am_2$. Après séparation chromatographique, on constate une certaine radioactivité de la tache de l'indoxylsulfate. Cet échange d'isotopes *in vitro* appelle les plus grandes réserves quant à l'interprétation des résultats obtenus après l'administration *in vivo* des sulfates radioactifs.

Dziewiatkowski d'une part (1), Laidlaw et Young d'autre part (2) ont montré que le $Na_2{}^{35}SO_4$ administré aux animaux apparaît en partie dans l'urine sous forme de sulfates conjugués. Les auteurs en ont conclu que *in vivo* les sulfates minéraux sont capables d'estérifier directement les divers composés phénoliques. Cependant, l'incorporation *in vivo* du $^{35}S$ dans les sulfates conjugués peut s'expliquer également de deux façons différentes :

— soit par l'incorporation du $^{35}S$ du sulfate dans les composés soufrés les plus variés, comme l'ont constaté divers auteurs, ce qui rend l'interprétation de la provenance du $^{35}S$ dans les sulfates conjugués très délicate;

— soit par l'échange entre les isotopes $^{35}S$ et $^{32}S$ postérieurement à la formation du sulfo-ester.

La présente recherche est consacrée à l'étude de l'échange entre le $^{35}S$ du $Am_2SO_4$ et le $^{32}S$ de l'indoxylsulfate en solution aqueuse et en absence de tout catalyseur.

L'indoxylsulfate de potassium a été isolé des urines des lapins auxquels ont été administrés plusieurs jours de suite, par sonde stomacale, l'indol et la méthionine. Le procédé d'isolement est celui décrit par Baumann et Brieger (3) légèrement modifié. Le produit que nous avons obtenu a donné, à l'analyse, 94 % du taux théorique de soufre (calculé pour l'indoxylsulfate de potassium) après l'hydrolyse acide à chaud. Il n'est pas incolore, mais possède une légère teinte violacée. Par chromatographie descendante sur papier Whatmann n° 1 dans la phase *n*-butanol : acide acétique : eau 4 : 1 : 1, le produit donne une seule tache au $R_f$ 0,46 caractéristique de l'indoxylsulfate.

Ce produit est mis en solution aqueuse avec le $Am_2{}^{35}SO_4$; au bout d'un temps variable les deux corps sont séparés, et l'on détermine la présence ou l'absence de radioactivité dans l'indoxylsulfate.

Nous avons adopté comme méthode de séparation de l'indoxylsulfate et du $Am_2{}^{35}SO_4$, la chromatographie sur papier.

Le $^{35}S$ est obtenu au Commissariat à l'Énergie atomique sous forme de $H_2{}^{35}SO_4$ en milieu chlorhydrique. La solution des deux acides est évaporée à siccité à 37°, le résidu est repris par 1 ml d'eau distillée, évaporé

à nouveau. Cette opération est répétée une troisième fois pour éliminer complètement HCl. On ajoute alors 0,5 ml d'eau légèrement ammoniacale qu'on évapore à nouveau à siccité. Le flacon ne contient plus que du sulfate d'ammonium auquel on ajoute en temps voulu la solution d'indoxyl-sulfate. Dans ces conditions, la séparation chromatographique est excellente. Voici les conditions de cette séparation : le liquide est déposé en

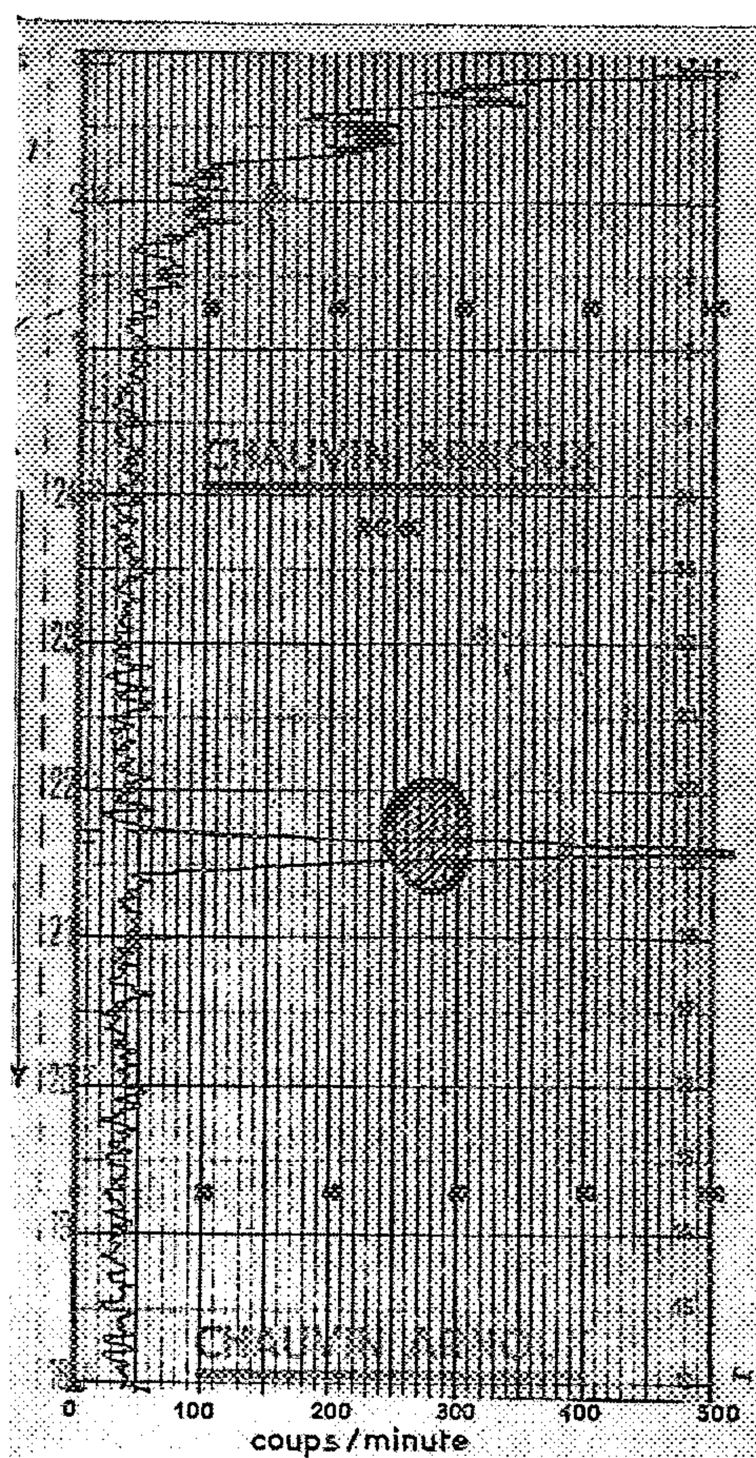



Fig. 1. — Enregistrement de la radioactivité du chromatogramme avant révélation. La zone hachurée indique la place du spot de l'indoxylsulfate après coloration. La flèche → indique le sens de la phase descendante.

ligne sur un front de 30 mm, sur une feuille de papier Whatmann n° 1 et soumis à une chromatographie descendante dans la phase *n*-butanol : acide acétique : eau 4 : 1 : 1 pendant 15 h, sans écoulement, à 26°. Après séchage, la feuille est découpée en une bande de 36 mm de large contenant la totalité des produits.

La bande est passée sous un compteur-cloche relié à un enregistreur. La vitesse de passage du chromatogramme sous la fenêtre du compteur est la même que celle de la feuille de l'enregistreur (120 mm/h). Entre le chromatogramme et le château de plomb du compteur, on a disposé une

lame de plomb de 4 mm d'épaisseur percée d'une fente de 1 mm de largeur, jouant le rôle de diaphragme vis-à-vis de la fenêtre du compteur. Le chromatogramme est passé une première fois, son activité est enregistrée graphiquement avant révélation. Après une fine pulvérisation au réactif d'Ehrlich ou avec celui de Salkowski, le chromatogramme est passé et enregistré une seconde fois. Ces deux réactifs, fortement acides, détruisent partiellement la molécule de l'indoxylsulfate. Le spot coloré couvre une surface certainement supérieure à celle de l'indoxylsulfate avant sa coloration.

La figure 1 représente l'enregistrement d'un chromatogramme obtenu à la température du laboratoire et après un contact de 48 h entre 200 $\mu$g d'indoxylsulfate et environ 2 $\mu$g de sulfate marqué dans 0,5 ml d'eau. Dans ces conditions, l'enregistrement présente un pic étroit correspondant exactement à la tache de l'indoxylsulfate.

Si l'on fait varier la durée du contact, on constate que la radioactivité de l'indoxylsulfate, pratiquement nulle au début, passe par un maximum au bout de deux jours, puis décroît quand la durée de contact se prolonge; en même temps apparaît une seconde tache de $R_f$ 0,94 correspondant à l'indol : sous l'influence du bombardement électronique l'indol a été libéré, en quantité croissante avec la durée de contact.

Cette augmentation de la radioactivité avec le temps démontre qu'elle n'est pas due à un simple entraînement mécanique du sulfate par la molécule de l'indoxyl, mais qu'il s'agit bien d'un échange entre le $^{35}$S du sulfate et le $^{32}$S de l'indoxylsulfate.

On peut se demander quel est le mécanisme de l'échange isotopique dans le cas que nous avons étudié. On peut envisager, soit l'échange global du radical $SO_4$ présent dans les deux composés, soit l'échange entre les atomes du soufre du sulfate et de l'indoxylsulfate. Il nous semble plus facile d'admettre l'échange entre les ions $SO_4^{=}$, plutôt que l'échange entre les atomes de deux isotopes.

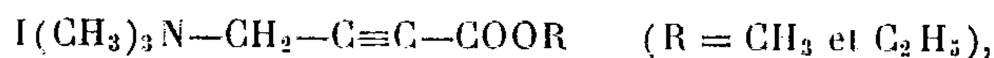
Quoi qu'il en soit, nos résultats montrent qu'un échange d'isotopes de soufre entre le sulfate minéral et l'indoxylsulfate a lieu en absence de tout catalyseur. Pour cette raison il nous semble difficile d'admettre que l'apparition de la radioactivité dans les sulfates conjugués de l'urine après administration *in vivo* du sulfate de sodium est une preuve de l'estérification directe des phénols par les sulfates minéraux.

(1) D. D. DZIEWIATKOWSKI, *J. Biol. Chem.*, 178, 1949, p. 389.
(2) J. C. LAIDLAW et L. YOUNG, *Biochem. J.*, 54, 1953, p. 142.
(3) E. BAUMANN et L. BRIEGER, *Z. physiol. Chem.*, 3, 1879, p. 254.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine de Paris.*)

PHARMACOLOGIE. — *Recherches sur les composés aminés non saturés. Sur l'activité parasympathomimétique de la triméthyltétrolobétaïne et de ses esters.* Note de MM. **Joseph Jacob**, **Israël Marszak** et **Martin Olomucki**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les esters méthylique et éthylique de la tétrolobétaïne,



$$I(CH_3)_3N—CH_2—C≡C—COOR \quad (R = CH_3 \text{ et } C_2H_5),$$

sont tous deux doués, sur le système cardiovasculaire du Chien, d'une activité parasympathomimétique au moins égale à celle de l'acétylcholine, et nettement plus intense que celle des dérivés de la γ-crotono- et de la γ-butyrobétaïne. La tétrolobétaïne $(CH_3)_3\overset{+}{N}—CH_2—C≡C—COO^-$ elle-même est pratiquement inactive.

Certaines ω-bétaïnes contenant quatre atomes de carbone se rencontrent à l'état naturel. Leurs esters sont généralement doués d'activités pharmacologiques prononcées. Ainsi par exemple les dérivés de la crotonobétaïne, $(CH_3)_3\overset{+}{N}—CH_2—CH=CH—COOR$ (surtout l'ester méthylique) et de la γ-butyrobétaïne, $(CH_3)_3\overset{+}{N}—CH_2—CH_2—CH_2—COOR$, ont des propriétés parasympathomimétiques notables [1], [2], [3].

Au cours de ces dernières années, nous avons réalisé la synthèse de la tétrolobétaïne, $(CH_3)_3\overset{+}{N}—CH_2—C≡C—COO^-$, ainsi que de ses esters méthylique et éthylique (iodures d'ammonium) $I(CH_3)_3N—CH_2—C≡C—COOR$ ($R = CH_3$ et $C_2H_5$) [4], [5]. Il nous a semblé intéressant d'étudier l'activité de ces nouveaux composés et de la comparer à celle des termes correspondants de la série crotonique et butyrique. En effet, nos recherches antérieures sur les propriétés parasympathomimétiques de diverses classes de sels d'ammoniums quaternaires nous ont permis de constater que, tandis que la substitution d'une liaison simple par une liaison double abaisse généralement l'activité, en revanche le remplacement d'une liaison simple par une liaison triple, a souvent pour effet une exaltation de l'activité du composé [6]. Nous avons donc voulu voir s'il en était de même dans le cas des bétaïnes et de leurs esters.

Les essais d'activité pharmacologique ont été réalisés sur des chiens chloralosés, soumis à la respiration artificielle; leurs nerfs vagues cervicaux étaient sectionnés pour éviter l'interférence de phénomènes reflexes. Les composés étaient injectés par voie intraveineuse; pour chacun d'entre eux on déterminait la dose liminaire capable de provoquer une bradycardie nette et la comparait, chez chaque animal, à celle de l'acétylcholine, et éventuellement à celle d'un autre analogue. Les activités sont exprimées par le rapport : dose liminaire active de l'acétylcholine/dose liminaire du produit.

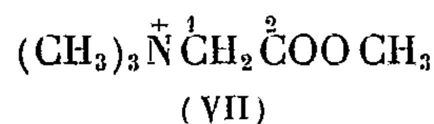
| N° | Formule. | Activités parasympathomimétiques par rapport à l'acétylcholine. |
|---|---|---|
| (I) .......... | $(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH_2-C\equiv C-COO^-$ | $<$ 0,004 |
| (II).......... | $I(CH_3)_3N-CH_2-C\equiv C-COOCH_3$ | 1 à 2 |
| (III)......... | $I(CH_3)_3N-CH_2-C\equiv C-COOC_2H_5$ | 1 à 2 |
| (IV)......... | $I(CH_3)_3N-CH_2-CH=CH-COOC_2H_5$ | $<$ 0,01 |
| (V).......... | $I(CH_3)_3N-CH_2-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$ | 0,1 à 0,2 |
| (VI)......... | $I(CH_3)_3N-CH_2-C\equiv C-CH_2-OCOCH_3$ | 5 à 40 |

Les résultats indiqués ci-dessus permettent de faire les constatations suivantes :

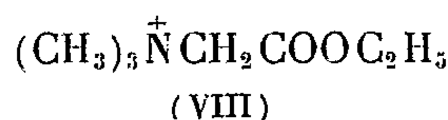
— La tétrolobétaïne elle-même (I) est très peu efficace (rappelons que la crotono- et la butyrobétaïne sont également signalées comme des produits à peu près inactifs) [(1), (2), (3), *voir* aussi (7)].

— L'estérification accroît considérablement l'activité. Ainsi les esters méthylique et éthylique dérivant de la tétrolobétaïne sont tous les deux doués d'une activité parasympathomimétique du même ordre que celle de l'acétylcholine. L'ester (III) s'est montré environ 10 fois plus actif que son dérivé saturé (V), qui lui-même est plus efficace que le terme éthylénique correspondant (IV). L'influence favorable de la substitution d'une liaison simple ou double par une liaison triple, se confirme donc une fois de plus.

Remarquons, d'autre part, que les composés (II) et (III) sont des éthynylogues respectivement de l'ester méthylique (VII) et éthylique (VIII) de la bétaïne du glycocolle



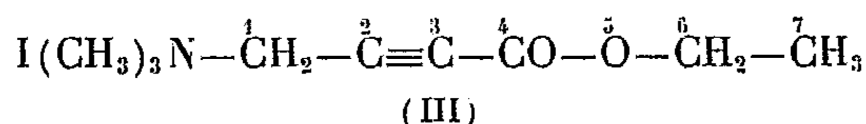
$$(CH_3)_3\overset{+}{N}\overset{1}{C}H_2\overset{2}{C}OOCH_3$$
(VII)



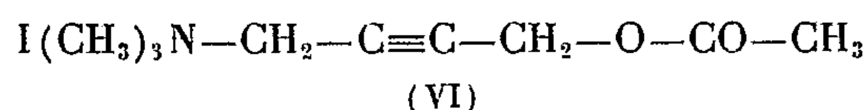
$$(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2COOC_2H_5$$
(VIII)

Or, d'après Hunt et Renshaw (8), ces deux esters ont tous les deux une activité parasympathomimétique très faible (1/1000e de celle de l'acétylcholine). L'introduction de la fonction —C≡C— dans leur chaîne (entre les carbones 1 et 2), aurait donc pour conséquence l'exaltation de leur activité.

Enfin, il nous a semblé intéressant de comparer directement, c'est-à-dire sur les mêmes animaux, l'activité de l'ester éthylique de l'ammonium butynoïque (III) avec celle de l'acétate d'ammonium-butynol (VI), produit le plus efficace de tous ceux que nous avions étudiés jusqu'à présent.



$$I(CH_3)_3N-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{4}{C}O-\overset{5}{O}-\overset{6}{C}H_2-\overset{7}{C}H_3$$
(III)



$$I(CH_3)_3N-CH_2-C\equiv C-CH_2-O-CO-CH_3$$
(VI)

En effet, le composé (III) possède, comme le composé (VI), une chaîne acétylénique à sept maillons liée à la tête cationique $I(CH_3)_3N^-$, et il ne s'en différencie que par le renversement des groupements CO et $CH_2$, qui sont respectivement en position 4 et 6 et non 6 et 4. Cette modification de la structure est défavorable : le composé (III) est huit fois moins actif que son isomère (VI).

(1) W. Linneweh, *Z. Physiol. Chem.*, 181, 1929, p. 42.

(2) E. Strack et K. Forsterling, *Z. Physiol. Chem.*, 257, 1938, p. 1; 277, 1942, p. 74; 285, 1950, p. 207.

(3) A. S. V. Burgen et F. Hobbiger, *Brit. J. Pharm. a. Chemother*, 4, 1949, p. 229.

(4) M. Olomucki, *Thèse Doctorat ès Sciences*, Paris, 1957.

(5) M. Olomucki et I. Marszak, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 315.

(6) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1551; 238, 1954, p. 166; 236, 1953, p. 246 et Notes antérieures.

(7) R. R. Renshaw et H. T. Hotchkiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 2698.

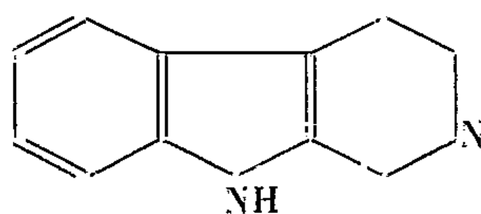
(8) *J. Pharmacol. a. exp. Ther.*, 29, 1926, p. 17.

PHARMACODYNAMIE. — *Sur le renforcement de l'activité sympathicolytique de la tétrahydro-norharmane, par substitution d'une chaîne fermée tétraméthylénique à l'hydrogène du groupement aminé secondaire de son cycle pipéridinique.* Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

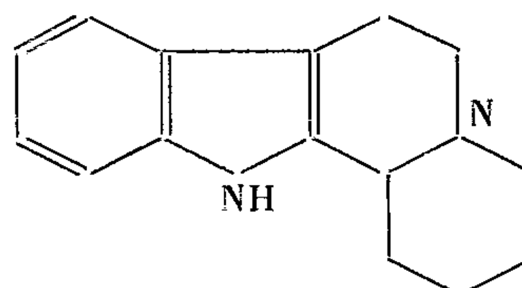
Après avoir découvert l'activité sympathicolytique de la tétrahydronorharmane ([1]), nous avons pu, par notre méthode d'évaluation objective de la dose sympathicolytique moyenne, fixer cette dose à 9,14 mg de cette substance par kilogramme de chien ([2]).

Les recherches que nous poursuivons depuis longtemps sur la pharmacodynamie de la yohimbine nous ayant amené à reconnaître un rôle important dans l'activité sympathicolytique de cette substance, aux groupements liés à l'azote qui y est commune aux cycles C et D, nous avons supposé que l'activité sympathicolytique de la tétrahydro-norharmane serait très nettement accrue si l'on substituait à l'hydrogène lié à l'azote du noyau pipéridinique de cette substance, soit un groupement méthyle ou éthyle, soit mieux une chaîne fermée composée de quatre maillons méthyléniques.

Les expériences que nous avons pratiquées avec une petite quantité d'indolo-hexahydro-pyridocoline préparée et mise à notre disposition par le Professeur Swan en février 1959, ont justifié nos prévisions, et montré que la dose sympathicolytique moyenne de cette substance est de 1,60 mg par kilogramme de chien (moyenne de deux essais), c'est-à-dire que son pouvoir sympathicolytique est près de six fois plus élevé que celui de la tétrahydro-norharmane.



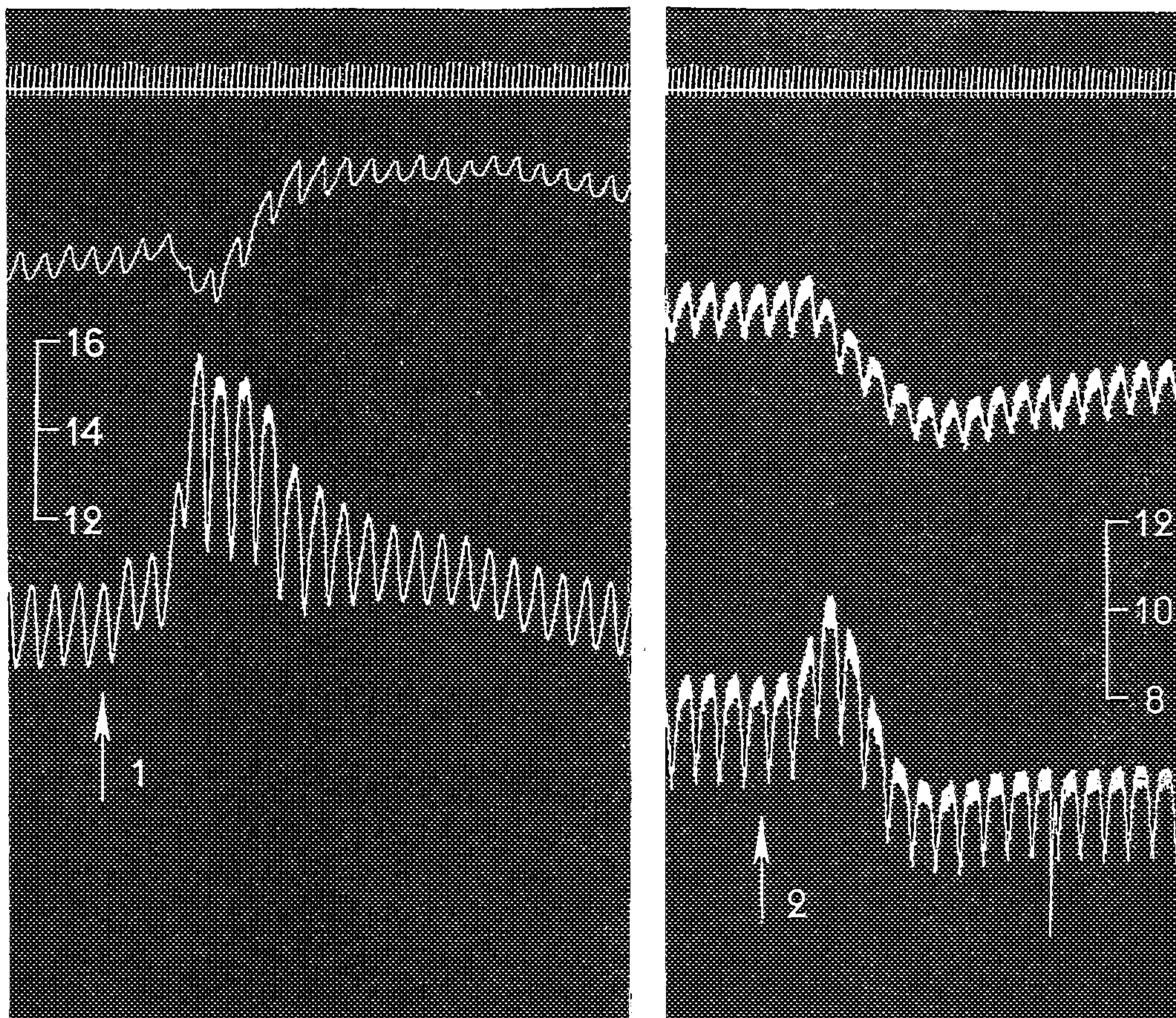

Tétrahydro-norharmane.




Indolo-hexahydro-pyridocoline.

Au début de l'expérience qui a fourni le tracé ci-joint, l'injection de 0,008 mg de bitartrate d'adrénaline avait élevé la pression carotidienne de 105 à 157, soit de 52 mm de mercure et entraîné une nette vasoconstriction du rein. Une heure après que l'animal eût été soumis à l'action de 3,5 mg d'indolo-hexahydro-pyridocoline par kilogramme, l'adrénaline à la même dose qu'auparavant fit passer la pression carotidienne de 86 à 104 puis à 62 mm de mercure, entraînant ainsi, après une faible hypertension initiale résiduelle, une hypotension marquée et durable dont l'aire est de beaucoup supérieure à celle de l'hypertension initiale. Quant au rein il ne traduisit plus aucune vaso-constriction, ses variations de volume étant parallèles à celles de la pression carotidienne.

Si l'on fait état de ce que la dose sympathicolytique moyenne est de 0,301 mg/kg pour la yohimbine et de 3,74 mg/kg pour la corynanthine, on est amené à voir dans l'indolo-hexahydro-pyridocoline un sympathicolytique d'une forte activité.




Expérience du 12 mars 1959. Chien de 10 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg), bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. 1re ligne : temps en secondes; 2e ligne : oncogramme; 3e ligne : tensiogramme carotidien. Aux flèches 1 et 2, on a injecté, dans la saphène, 0,008 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst dissous dans 0,8 ml de soluté physiologique de chlorure de sodium. Entre le tracé de gauche et celui de droite, l'animal a reçu dans les veines 35 mg d'indolo-hexahydro-pyridocoline dissous dans l'eau distillée après acidification par l'acide chlorhydrique dilué, puis a été laissé au repos pendant 1 h. Tracés reproduits en grandeur naturelle.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1616.

(2) RAYMOND-HAMET, *Détermination du groupement chimique responsable de l'activité sympathicolytique de la yohimbine* (1re *Thèse Dr. Sc.*, Paris).

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité du méthyleugénol, des méthylisoeugénols et du méthyldihydroeugénol.* Note (*) de M. FERNAND CAUJOLLE et Mlle DENISE MEYNIER, présentée par M. René Fabre.

A l'égard de la Souris blanche, et par voie intrapéritonéale, les toxicités du méthyleugénol, des cis et trans-méthyleugénols, du dihydroeugénol, poisons à effets rapides, sont voisines et supérieures à celles des substances homologues de la série du safrole, substances dont les effets sont plus tardifs. Les temps de crise sont compris entre 1 et 3 jours dans la série du méthyleugénol, entre 4 et 11 jours dans la série du safrole.

La toxicité du méthyleugénol (diméthoxy-1.2 allyl-4 benzène), des deux isomères, cis et trans, du méthylisoeugénol (diméthoxy-1.2 propényl-4 benzène) et du méthyldihydroeugénol (diméthoxy-1.2 propyl-4 benzène) a été déterminée à l'égard de la Souris blanche (20 à 22 g), de souche Swiss; ces substances ont été administrées par voie intrapéritonéale, en une injection unique d'une solution à 5 % dans l'huile d'olive neutralisée. La durée des observations a été limitée à 30 jours, les effets des substances étudiées, pour la voie d'introduction adoptée, ayant un caractère proximal. Les résultats, acquis sur 700 souris, sont réunis dans le tableau I.

TABLEAU I.

| Corps étudiés. | Doses en 24 h (g/kg) maximale jamais mortelle. | mini-male toujours mortelle. | DL 50 (24 h). Kaerber. | Graphique. | Doses infra-léthales (g/kg). | Indices d'agressivité (g/kg). | Temps de crise. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Méthyleugénol......... | 0,50 | 1,30 | 0,97 | 1,00 | 0,30 | 0,85 | 3 jours |
| Méthylisoeugénol cis.... | 0,25 | 0,63 | 0,535 | 0,57 | 0,25 | 0,535 | 24 h |
| Méthylisoeugénol trans.. | 0,25 | 0,45 | 0,35 | 0,35 | 0,25 | 0,35 | 24 h |
| Dihydrométhyleugénol... | 0,70 | 1,50 | 1,25 | 1,30 | 0,70 | 1,20 | 2 jours |

Le dérivé propylique est nettement le moins toxique, ses effets sont de caractère stupéfiant : les sujets fortement prostrés meurent sans réaction convulsive dans un coma silencieux; tous les sujets qui ne succombent pas récupèrent rapidement un habitus normal et leur poids reprend une croissance normale. Le dérivé allylique provoque une symptomatologie identique, accompagnée d'une légère hypothermie, mais avec une toxicité légèrement plus élevée.

Les deux méthylisoeugénols, cis et trans, sont d'agressivité 3 à 4 fois supérieure à celle des dérivés propylique et allylique; ils provoquent rapidement une prostration profonde, une hypothermie accusée et sans abolition des réactions à la douleur.

Les parentés structurales nous ont conduits à confronter les toxicités déterminées avec celles des dérivés homologues de la série de l'eugénol ([1]) et du safrol ([2]), ([3]).

La toxicité du dihydroeugénol (méthoxy-2 propyl-4 phénol) pour la Souris blanche, après administration par voie intrapéritonéale, n'étant pas connue, des essais ont été institués sur 180 souris; ils ont conduit aux résultats suivants :

| | | |
|---|---|---|
| Dose maximale jamais mortelle (24 h) | | 0,55 g/kg |
| Dose minimale toujours mortelle (24 h) | | 1,00 » |
| DL 50 en 24 h | Kaerber | 0,82 » |
| | Construction graphique | 0,84 » |
| Dose infraléthale | | 0,55 » |
| Temps de crise | | 4 jours |
| Indice d'agressivité | | 0,76 g/kg |

Les déterminations obtenues, suivant la même technique, permettent de conclure :

1° les toxicités des dérivés homologues des trois séries sont toujours minimales pour les dérivés propyliques;

2° seule la série du safrole donne lieu régulièrement à des effets de toxicité différée, ainsi qu'il ressort du tableau II;

TABLEAU II.

| Les quantités sont exprimées en grammes par kilogramme. | | DL 50 à 24 h (Kaerber). | Temps de crise. | Indice d'agressivité. | Doses infraléthales. |
|---|---|---|---|---|---|
| Série de l'Eugénol. | Eugénol | 0,50 | 1 jour | 0,50 | 0,40 |
| | Cis-isoeugénol | 0,365 | 3 jours | 0,34 | 0,10 |
| | Trans-isoeugénol | 0,54 | 18 h | 0,54 | 0,20 |
| | Dihydroeugénol | 0,83 | 4 jours | 0,78 | 0,55 |
| Série du Méthyleugénol. | Méthyleugénol | 0,97 | 3 » | 0,85 | 0,30 |
| | Méthylisoeugénol cis | 0,535 | 1 jour | 0,55 | 0,25 |
| | Méthylisoeugénol trans | 0,35 | 1 » | 0,35 | 0,25 |
| | Dihydrométhyleugénol | 1,25 | 2 jours | 1,20 | 0,70 |
| Série du Safrol | Safrol | 3,5 | 11 » | 1,15 | 0,15 |
| | Cis-isosafrol | 1,68 | 4 » | 1,25 | 0,25 |
| | Trans-isosafrol | 1,28 | 4 » | 1,13 | 0,50 |
| | Dihydrosafrol | 2,83 | 7 » | 2,15 | 1,00 |

3° d'une manière générale, et surtout à l'égard des effets immédiats, les dérivés de la série du méthyleugénol sont plus toxiques que ceux de la série du safrol.

*Nota.* — Les cis-méthylisoeugénol et trans-méthylisoeugénol avaient été préparés par M. Y. R. Naves, de Genève.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) F. CAUJOLLE et D. MEYNIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2907.

(2) F. CAUJOLLE et D. MEYNIER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1413.

(3) F. CAUJOLLE et D. MEYNIER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1916.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse.*)

MICROBIOLOGIE. — *Streptocoques du groupe A. Anticorps protecteurs et spécifiques de type distincts des anticorps précipitants.* Note (*) de MM. **Robert Wahl** et **Philippe Cayeux**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Des sérums préparés en hyperimmunisant des lapins à l'aide de streptocoques A du type 24 protègent des souris inoculées avec des streptocoques de ce type et précipitent en présence d'un extrait de Lancefield du même type. Il est possible de dissocier ces deux propriétés jusqu'ici attribuées aux seuls anticorps anti M.

Matériel et méthodes. — *Souches.* — Nous avons utilisé les souches 18 T 24 (C 98 Pakula) et 51 T 24 (8305 Williams) toutes deux du type 24. La DL 50 (dose léthale 50) est évaluée sur souris selon la méthode de Reed et Muench, avec la souche 18 T 24. Elle a varié entre 0,5 ml d'une dilution au 1/6 000e et 0,5 ml à 1/40 000e.

*Sérum de type* 24. — La technique de préparation de nos sérums a varié. Les nos 1483, 1515 et 1516 proviennent d'animaux immunisés selon une technique dérivée de celle de Freund, le sérum no 1331 d'un lapin immunisé selon la technique classique et le no 1478 d'un animal immunisé à l'aide de streptocoques traités par l'acétone et l'éther.

*Les absorptions de sérums* ont été faites selon la technique classique à l'aide, soit d'une souche hétérologue (6 Glossy), soit d'une souche homologue, tuée selon les cas, par le formol seul, le chauffage à 56° ou le chauffage à 100°.

*Les réactions de précipitation* ont été faites en tube capillaire. Chaque croix représentant 3 mm de hauteur de précipité.

Résultats. — Les résultats sont consignés dans le tableau. Dans la colonne I sont portés les résultats des tests de précipitation des sérums en présence d'un extrait de Lancefield de la souche 18 T 24. Dans la colonne II sont notés les résultats exprimés par l'inverse de la DL 50 (1/DL 50) établie simultanément : en *a* sur des souris ayant reçu 0,5 ml

| | I. | II. 1/DL 50. | | | I. | II. 1/DL 50. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Précipitation. | *a.* Eau physiol. | *b.* Sérum. | | Précipitation. | *a.* Eau physiol. | *b.* Sérum. |
| A 1... | ++ | 39 000 | 500 | B 3... | 0 | 41 400 | 35 000 |
| A 2... | 0 | 39 000 | 1 000 | C 1... | 0 | 28 000 | 680 |
| A 3... | 0 | 39 000 | 39 800 | C 2... | 0 | 10 000 | 422 |
| A 4... | ++ | 39 000 | 200 | C 3... | 0 | 10 000 | 9 200 |
| A 5... | 0 | 10 750 | 2 400 | D..... | 0 | 41 400 | 65 000 |
| B 1... | + | 41 400 | 238 | E..... | 0 | 41 400 | 82 000 |
| B 2... | 0 | 41 400 | 683 | | | | |

A correspond au sérum 1331, B au sérum 1478, C au sérum 1483, D au sérum 1515, E au serum 1516.

Ces divers sérums ont été absorbés en 1 par la souche 6 Glossy chauffée à 100°, en 2 par la souche 18 T 24 chauffée à 100°, en 3 par la même souche tuée par le formol sans chauffage, en 4 par ces mêmes germes trypsinisés, en 5 par la souche 18 T 24 chauffée à 56°.

Les sérums D et E dépourvus d'anticorps précipitants n'ont pas été absorbés.

de solution physiologique, en *b*, sur des souris préparées par une injection de 0,5 ml de sérum dilué au 1/3. Les tests ont été échelonnés sur plusieurs mois, ce qui explique les variations de virulence de la souche.

Il résulte de ce tableau que les sérums 1331 (préparé par la méthode classique) et 1478 (vaccin traité par l'éther acétone) sont à la fois protecteurs et précipitants. Absorbés par une souche homologue, ils perdent toujours leur pouvoir précipitant, mais leur pouvoir protecteur est presque intégralement conservé si l'absorption est faite à l'aide de germes chauffés à 100°, partiellement conservé si la souche absorbante est chauffée à 56°, totalement supprimé si cette souche est tuée par le formol sans chauffage.

Le sérum 1483 préparé par la technique de Freund, bien que dépourvu d'anticorps précipitants, protège fortement la souris. Les sérums 1515 et 1516, préparés aussi par la technique de Freund sont dépourvus de l'un et de l'autre pouvoir.

On remarquera en passant que l'injection de certains sérums privés de pouvoir protecteur paraît parfois augmenter la réceptivité des animaux.

Nous avons vérifié au cours de six expériences que des sérums hétérologues des types 6, 12, 18, 17 ne protègent pas la souris contre une infection du type 24.

Il existe donc des anticorps protecteurs non précipitants, différents des anticorps précipitants.

Il est impossible de savoir avec certitude si les anticorps précipitants possèdent également un pouvoir protecteur. Cela semble néanmoins probable puisque Lancefield [1] en immunisant des lapins à l'aide de protéine M préparée à partir d'un extrait acide à 100° a obtenu des sérums protecteurs et que nos sérums absorbés par la souche homologue chauffée à 100° deviennent légèrement moins protecteurs.

Il est également impossible de dire si ces deux catégories d'anticorps correspondent à une même molécule d'antigène, pourvue de deux sites antigéniques distincts ou à deux antigènes distincts, l'un précipitant et thermostable, l'autre protecteur et thermolabile (détruit partiellement à 56° et totalement à 100°).

Il est possible que le fait que certaines souches, très riches en antigène M, soient avirulentes s'explique par leur faible teneur en fraction thermolabile.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) R. C. Lancefield et G. E. Perlmann, *J. Exp. Med.*, 96, 1952, p. 71.

*(Institut Pasteur, Paris.)*

A 15 h 25 m l'Académie se forme en Comité secret.

## COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de la Commission chargée d'examiner la question de l'organisation de la Recherche scientifique dans les Territoires ou États de la Communauté, l'Académie adopte le vœu dont le texte suit et qui sera transmis au Gouvernement :

« L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

« CONSIDÉRANT :

« la nécessité du libre développement de relations profondes et confiantes de la France avec les Pays d'expression française en général et particulièrement avec ceux de la Communauté,

« l'intérêt national qu'attachent les élites de ces Pays aux recherches scientifiques et techniques dans leurs territoires, afin d'en tirer en premier lieu les moyens de développer raisonnablement leur économie,

« le devoir qui incombe à la Communauté d'intensifier ses efforts afin de répondre, dès maintenant et efficacement, à de telles aspirations,

« le rôle important joué au cours d'un long passé dans l'inventaire, la recherche, les applications — notamment dans les domaines agronomique, minier, médical, ethnologique — par les grands Établissements scientifiques français au premier rang desquels se placent l'Institut de France, l'Université, le Muséum national d'histoire naturelle, le Collège de France, les Instituts Pasteur, les Observatoires, etc.

« ÉMET LE VŒU :

« qu'il soit offert aux pays de la Communauté de mettre à leur disposition pour l'organisation et la poursuite de la recherche fondamentale, les cadres et les conseils du Centre national de la Recherche scientifique avec son directoire, ses commissions spécialisées, etc.

« que la liberté la plus large soit laissée aux établissements scientifiques français de répondre aux demandes des États de la Communauté et des États d'expression française,

« que le Centre national de la Recherche scientifique soit autorisé à mettre des moyens financiers à la disposition des établissements scientifiques des Pays de la Communauté,

« que des missions de longue durée, puissent, en accord avec les États de la Communauté, être confiées à des personnalités scientifiques responsables,

« que soit intensifiée la formation des chercheurs de toute origine, nécessaire à l'étude des problèmes posés par la Communauté,

« que l'Académie des sciences soit consultée pour l'organisation de la recherche scientifique dans les États de la Communauté et qu'elle soit représentée au sein des organismes responsables,

« Enfin, l'ACADÉMIE DES SCIENCES estime que tout organisme de recherches scientifiques doit être dirigé par un homme de science dont la compétence en matière de recherche ait été nettement affirmée. »

La séance est levée à 16 h.

R. C.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 15 FÉVRIER 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

---

## CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 15 juin 1959 et enregistré sous le nº 13.969, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Géométrie.

M. **Robert Genty** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géographie et Navigation, par la mort de M. *Georges Durand-Viel.*

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie l'Annuaire pour les années 1958-1959 de l'*Académie des Beaux-arts.*

L'Académie reçoit le texte de l'Allocution prononcée par M. **Niels Bohr**, Associé étranger, à l'occasion de l'inauguration du synchrotron à protons du C. E. R. N. (Organisation Européenne pour la recherche nucléaire), le 5 février 1960.

M. **Ernst Gäumann** adresse en hommage à l'Académie une série de tirages à part de ses travaux de botanique.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1º *L'altération des granites calco-alcalins et des granodiorites en Côte-d'Ivoire forestière et les sols qui en sont dérivés*, par Noël Leneuf (Thèse, Paris).

2° Commission du Bassin de la Seine. Météorologie. Séries de Paris. *Prévision à très longue échéance. Changements climatiques résultant de l'érosion,* par M. Vladimir Frolov.

3° Accademia nazionale dei XL. Hugo Theorell. *Berzelius et la force vitale.*

4° U. S. Atomic energy commission. *Nuclear Safety. A quarterly technical progress review,* Volume I, n° 1.

Il signale également un fascicule multicopié :

Comité national de la chimie. *Rapport sur l'enseignement technique. Branche professionnelle « Chimie »,* par Raymond Paul et Jean Givaudon.

## DÉLÉGATIONS.

M. **Gaston Julia** est adjoint à la délégation précédemment désignée pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à Londres, du 18 au 26 juillet 1960, à l'occasion du 300e anniversaire de la fondation de la **Royal Society.**

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ETHNOMYCOLOGIE. — *Sur les Agarics divinatoires des Totonaques.* Note de MM. **Guy Stresser-Péan** et **Roger Heim.**

Les matériaux mycologiques dont cette Note fait état ont été recueillis en novembre 1959 par l'un de nous (G. S.-P.) au cours d'une excursion dans le « municipio » de Misantla qui dépend de l'État de Vera Cruz et s'étend sur une quarantaine de kilomètres entre le versant septentrional de la Sierra de Chiconquiaco, dont l'altitude maximale dépasse 2 000 m, et les bords du Rio de Nautla, qui sont presque au niveau de la mer. La forêt à liquidambars, chênes et pins, qui s'étageait autrefois au-dessus de 600 m est en voie de destruction sauf sur les crêtes rocheuses les plus abruptes tandis que la végétation tropicale et hygrophile ancienne de l'étage inférieur est déjà fort dégradée. Presque tout ce territoire appartenait, lors de l'époque coloniale, à la communauté des Indiens de Misantla, formant un petit protectorat indigène qui fut envahi, à partir de l'Indépendance, par des métis et mulâtres venus de régions voisines. Au milieu du XIX^e^ siècle, la tension sociale s'aggrava au point d'aboutir en 1863 à un massacre des sangs mêlés, suivi d'une expédition militaire officielle. L'autonomie des Indiens ne s'acheva qu'en 1882, date où leur petite « république » fut définitivement supprimée, leur communauté agraire dissoute, leurs terres loties et attribuées en bonne partie aux nouveaux venus. Dès lors, les traditions indigènes déclinèrent tandis que les cultures de canne à sucre et de café se développaient. Ainsi disparurent la danse du Volador, la culture du coton, la pratique du tissage et même, en beaucoup d'endroits, la langue totonaque.

Cependant, certaines coutumes ont persisté, parmi lesquelles le goût très répandu de la mycophagie. En effet, de nombreux champignons sont encore actuellement consommés par la population, la plupart lignicoles, propres à diverses sortes d'arbres morts ou languissants : *Heliocarpus* (jonote), *Cecropia* (hormigo), *Ficus* (hignera), *Persea* (escalàn), *Bursera* (chaca), *Inga* (chalahuite), *Gilibertia* (tamalcahuite). Ces champignons lignicoles se récoltent à la période des pluies, en juin-juillet, mais une autre espèce qui pousse sous les chênes tropicaux se rencontrerait en fin d'année.

Il ne fait pas de doute (d'après G. S.-P.) que naguère tous les Indiens du « municipio » de Misantla étaient adonnés à l'usage divinatoire de diverses drogues hallucinogènes. De nos jours, la principale de ces drogues

est fournie par les graines d'un *Ipomœa* grimpant, appelé *Flor de Noche Buena* à Misantla et *Flor de San Pedro* dans les vallées du Sud. Ces graines paraissent être encore très employées dans toute la région, par voie buccale, après avoir été broyées, puis délayées dans l'eau. On assure « qu'elles vous parlent », qu'elles provoquent des visions, indiquent si l'on est ensorcelé, etc.

Quant aux champignons hallucinogènes, leur usage est maintenant limité et discret, localisé surtout dans les vallées des montagnes encore que pratiqué occasionnellement en divers points de la zone des collines. Dans la bourgade même de Misantla, leur utilisation est restreinte à quelques vieilles femmes qui, exerçant le métier de guérisseuses, en prennent elles-mêmes et en livrent parfois à leurs clientes. A faibles doses, on leur attribue des effets analgésiques.

C'est dans la grande vallée du Sud que les investigations récentes ont pu être menées, plus précisément dans les environs des quatre villages de San Isidro (S. Diaz Mirôn), San Lorenzo (M. Gutiérrez Najera), Pueblo Viejo et Zacatal, séparés par des gorges profondes et abruptes. Les recherches ont été entreprises surtout vers 500 m d'altitude autour de San Isidro, qu'une loi récente a baptisé Salvador Diaz Mirón (M. David Ramirez Lavoignet prétend qu'il s'appelait au XVI^e siècle Nanacatlàn, ce qui veut dire « endroit de champignons »). L'un des informateurs indigènes, vivant dans un petit rancho au pied des montagnes, déclara qu'il connaissait des « honguitos adivinadores », qui étaient « des champignons de Notre Seigneur Jésus-Christ » dont on se servait pour avoir des révélations, mais qui, absorbés à trop haute dose, présentaient un réel danger. Selon cet Indien, on employait ces champignons en vue de divination en général et surtout pour traiter les cas d' « espanto », c'est-à-dire de maladie due à la perte de l'âme — croyance populaire d'origine indigène, très répandue dans tout le Mexique actuel. Les guérisseurs s'en servaient pour deviner les cas sur lesquels leurs clients les interrogeaient, mais chacun pouvait les utiliser individuellement. Lui-même et son fils en prenaient à l'occasion. Il ne se tient pas de séances proprement dites, mais celui qui tombe en transes a normalement près de lui des témoins qui écoutent ses propos. On mange quelques-uns de ces champignons, habituellement à l'état frais. Leur goût est aigre. S'ils sont déjà séchés, on les consomme après les avoir ramollis en les immergeant dans de l'eau bénite ou dans de l'eau où l'on a déjà fait macérer une petite Labiée odorante appelée *martanche*, considérée comme un remède contre l' « espanto ». Les personnes délicates les font tremper dans du vin doux appelé *Xérès*. Des visions, généralement agréables, et des révélations propres aux problèmes qui vous préoccupent, ne tardent pas à se manifester.

Selon les deux principaux informateurs indigènes, il y aurait deux espèces différentes de « honguitos adivinadores » : « los de tierra » et « los de àrbol ».

De la première, terricole, G. S.-P. a pu rapporter une vingtaine d'exem-

plaires, secs mais en bon état, qui en ont autorisé l'étude. Il s'agit d'un Psilocybe, distinct de toutes les formes déjà décrites parmi ce genre au Mexique, mais appartenant indiscutablement à la section des hallucinogènes, ou des *Cærulescentes* Singer. Cette coupure, très probablement nouvelle, au moins comme variété, présente les caractères essentiels suivants :

Carpophores isolés ou connés par 2-5.

*Chapeau* de 2 à 3,5 cm de diamètre à l'état frais (de 15 à 20 mm à l'état sec), convexe, irrégulier, bosselé, parfois umboné, voire largement mamelonné, rarement muni d'une longue et étroite papille, déprimé autour du sommet, à marge lobulée et inégalement involutée, fortement et longuement strié-sillonné sur les bords, non orbiculaire en plan, glabre, d'un brun noirâtre unicolore; hygrophane.

*Pied* relativement très long, de 12 à 15 cm, assez grêle et de largeur constante ($\pm$ 2 à 4 mm), sinueux, tortueux, fibreux, dur, à chair épaisse, mais largement creux, d'un brun un peu plus clair que le chapeau.

*Lames* relativement peu serrées, assez étroites, plutôt épaisses, nettement émarginées, décurrentes par la dent, probablement crème rosé d'abord, très vite de teinte foncée, violet pourpre noir, à arête concave, sinueuse, largement crênelée.

*Chair* dans le chapeau blanchâtre, brun ocre sous le revêtement, dans le pied formé d'un cortex mince et rigide, brun foncé, recouvrant une couche épaisse, compacte, très ferme, ocrée, entourant une moelle lacuneuse, cotonneuse et blanche, puis la large cavité; saveur « acide ».

*Sporée* brun pourpre foncé.

Les caractères microscopiques ont révélé une forme et un profil de *spores* assez différents de ceux qui s'appliquent à la plupart des autres Psilocybes hallucinogènes, ellipsoïdes-étirées en profil frontal, amygdaliformes-allongées et nettement plus étroites en profil dorsiventral, les plus allongées relativement de toutes celles des espèces hallucinogènes ainsi que le révèlent les mensurations suivantes : 5,5-7 $\times$ 3,5-4,5 $\times$ 3-3,5 $\mu$; 5,7-7,3 $\times$ 3,5-4 $\times$ 3,2-4 $\mu$; 5,5-7,3 $\times$ 3,5-4,5 $\times$ 3-3,8; 5,9-7,3 $\times$ 3,6-4,5 $\times$ 3-3,9 $\mu$ avec, dans tous les cas, maximum de fréquence 6 $\times$ 4 $\times$ 3,5 $\mu$.

*Poils cystidiformes* mucronés, fusiformes, étirés au sommet, de 5-7 $\mu$ de large.

Les exemplaires examinés proviennent des forêts de montagne des environs de Tenochtitlan et de San Isidro.

Par ses spores relativement longues, nettement amygdaliformes en profil dorsiventral, et par leurs dimensions, son pied long, dur, sinueux, à cortex bien différencié, à trame très épaisse, ses lames très vite violet noir, son chapeau très irrégulier, cette espèce est proche du *Psilocybe Zapotecorum* Heim, trouvée par Wasson en pays zapotèque, par Heim et Wasson en pays chatino [1], mais ce dernier Agaric en diffère par sa taille beaucoup plus grande, son pied plus puissant, ses couleurs métal-

liques très riches, son habitat dans les lieux très mouillés ou même dans l'eau des marécages. En outre, le *Zapotecorum* ne possède jamais de longue papille piléique, ce qui est au contraire — parfois — le cas de l'espèce du pays totonaque comme celui du *Psilocybe Hoogshageni* Heim, des pays mixe et mazatèque, de l'*acutissima* Heim et du *Ps. isauri* Sing. mazatèques, nettement plus petits et à spores cordiformes-losangiques. On peut dire que le champignon rapporté par G. S.-P. est très proche dans sa silhouette de l'échantillon figuré dans notre Ouvrage, parmi les spécimens représentés du *Ps. Zapotecorum*, sur la planche XVII (*fig.* 7-8) ([2]). C'est là la raison qui nous fait décrire ici cette forme sous le nom — peut-être provisoire — de *Psilocybe Zapotecorum* var. *elongata* nob. Il n'est pas impossible que ce champignon des Totonaques, miniature élancée du *Zapotecorum* des Zapotèques et des Chatinos, soit l'une des deux espèces appelées *piule de barda* — la couronne d'épines du Christ — par les Zapotèques, celle que R. G. Wasson mentionne très brièvement de San Agustin, comme « poussant dans des mottes de terre à proximité des terrains marécageux », mais non dans ceux-ci; l'espèce est noire, « ce sombre pigment teinte la terre et les plantes qui l'environnent ». (L'autre *piule de barda* ou *grandote* des Zapotèques est le *Ps. Zapotecorum* lui-même.)

D'après les indigènes, l'effet recherché serait produit par l'absorption de cinq échantillons frais, de sept à l'état sec, ce qui correspond assez bien au *Ps. Zapotecorum.* Une dose notable conduit à des visions épouvantables : un Indien qui l'avait absorbée eut l'impression qu'on le tuait et revint à lui dans un état de frayeur et d'agitation inquiétant.

Dans le village de San Isidro-Diaz Mirón, G. S.-P. apprit encore d'une guérisseuse totonaque que les deux espèces d'Agarics divinatoires étaient appelés *dulces clavitos del Señor* en raison de leur forme qui rappelle celle des clous de la Passion.

Cette petite espèce, ou un Psilocybe très voisin, dont G. S.-P. rapporta deux mauvais exemplaires secs que lui transmit une informatrice de Misantla, pourrait être identifiée au *Psilocybe cordispora* Heim, que l'un de nous a décrit, en 1956, du pays mixe occidental ([3]) et qui appartient à la stirpe *cordispora* (ou *yungensis* Sing.) caractérisée par de petites spores lenticulaires et par les faibles dimensions des carpophores (*Psilocybe cordispora*, *acutissima*, *Hoogshageni*, *mixæensis*, *yungensis*, *isauri*). Il faudrait 25 exemplaires de l'espèce totonaque pour atteindre la dose normale. Ce champignon de petite taille, à chapeau fortement mamelonné, subpapillé, pousserait sur les troncs pourris ou pourrissants, de liquidambar, de même que le Psilocybe papillé décrit en 1958 par Singer sous le nom de *Ps. isauri* (et qui pourrait correspondre à l'*acutissima* Heim). Le chapeau du champignon atteint un diamètre de 2 cm environ, il est jaunâtre sombre, strié, et muni d'un pied plus grêle et plus long que le *Ps. yungensis* Sing. et Sm., propre à diverses essences de la forêt tropicale d'altitude ([4]). Les spores subisodiamétriques, lenticulaires-losangiques, petites, mesurent

4-6 (— 7) × 4-5 × 3-4 μ; les cheilocystides, fusiformes-étirées, de 6-8-9 μ de large, se terminent par un col assez bref qu'achève un élargissement subtil.

Le champignon lignicole de la région de San Isidro est utilisé actuellement et occasionnellement par les « curanderos » pour produire visions et révélations.

Une troisième espèce, non employée par les gens de San Isidro, semble par contre l'être par les Indiens totonaques de la région de Tonayàn, à environ 1600 m d'altitude. Il s'agit d'un Agaric sylvestre d'assez grande taille et de couleur plombée, dont le chapeau atteint 10 à 12 cm, qu'on emploie pour soigner les malades, et qui se rencontre paraît-il dans les glissements de terrain (*cerrumbaderos*).

Cette localisation suggère qu'il s'agit du *Psilocybe cærulescens* Murr., espèce très polymorphe, soit terricole-sylvatique, soit paléicole, dont l'un de nous (R. H.) a signalé plusieurs formes (*Mazatecorum*, *ombrophila*, *nigripes*, etc.) et qui porte effectivement ailleurs cette appellation, en mazatèque *'nti*[1] *ši*[3]*tho*[3] *ki*[3] *šo*[1], c'est-à-dire « champignon des éboulements » ([5]). (Toutefois G. S.-P. suggère que l'allusion aux glissements de terrain s'explique peut-être par l'origine mythique qu'on attribue, en certaines régions du Mexique, à ces phénomènes naturels.) Rappelons que le *P. cærulescens* croît en pays mazatèque sur les résidus de distillation de la canne à sucre. Il y a été recueilli tout d'abord par R. G. et V. P. Wasson seuls (1953), puis avec R. Heim qui l'a décrit comme *Ps. cærulescens* Murr. var. *Mazatecorum* Heim ([5]). R. Singer ([6]) et G. Guzmàn ([7]) l'ont récolté au même lieu sous le nom de *cærulescens*. Il semble différer cependant quelque peu du type *cærulescens* Murr., nord-américain (Alabama), qui, lui, a été retrouvé récemment par les auteurs de cette Note et par R. Cailleux dans un bois de pins, sur la terre, dans la région de Necaxa, tandis que R. G. Wasson le retrouvait lui-même en pays mixe oriental ([8]).

*En conclusion*, l'excursion réalisée par l'un de nous en novembre 1959 révèle l'existence dans les vallées du versant septentrional de la Sierra de Chiconquiaco, dans l'Est du Mexique (État de Vera Cruz), de deux espèces certainement, de trois peut-être, d'Agarics divinatoires et hallucinogènes, encore en usage dans plusieurs localités de cette région totonaque. Les trois Agarics seraient : 1° une espèce du groupe *cordispora*; 2° le *Psilocybe Zapotecorum* Heim var. *elongata* Heim, nob., et 3° sous réserves, *cærulescens* Murr..

(1) R. Heim, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1393; 244, 1957, p. 699; *in* R. Heim et R. G. Wasson, *Arc. Mus. Hist. Nat. Paris*, 7e série, 6, 1958 (1959), p. 148.

(2) R. Heim et R. G. Wasson, *loc. cit.*

(3) R. Heim, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1390; R. Heim et R. G. Wasson, *loc. cit.*, 1958, p. 164.

(4) R. Heim et R. G. Wasson, *loc. cit.*, p. 171.

(5) R. Heim, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1391, 244, 1957, p. 698; R. Heim et

R. G. WASSON, *loc. cit.*, 1958 (1959), p. 141; R. HEIM et R. CAILLEUX, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1842.

(6) R. SINGER et A. H. SMITH, *Mycologia*, 50, 1958, p. 267.

(7) G. GUZMÀN, *Estudio taxonomico y ecologico de los hongos neurotropicos mexicanos*, Tesis profesional, Mexico, 1959, p. 49.

(8) R. HEIM et R. CAILLEUX, *loc. cit.*, p. 1845.

(9) Nos remerciements vont au Professeur D. Ramirez Lavoignet et également au Docteur Gonzalo Aguirre Beltrân, Rector de la Universidad Veracruzana, pour l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée dans cette enquête.

MÉTHODOLOGIE. — *Voies de la recherche mathématique et données de l'histoire.* Note de M. **Georges Bouligand.**

1. Compléments à l'épistémologie dualiste. — 2. Tendances du chercheur. — 3 et 4. Guidage en la phase préparatoire. — 5. Sens du réalisable.

1. L'*épistémologie dualiste*, qui m'a servi de base pour établir des règles permettant au chercheur d'améliorer sa *prise de contact* avec le thème abordé par lui, s'est formée en notant des caractères *invariants au cours de l'histoire.* Le plus immédiat réside en ce fait :

L'*activité mathématique* s'est toujours présentée comme la *résultante de deux courants*, l'un ($\mathcal{C} \to$ P) orienté vers les *problèmes* (où il s'agit d'obtenir un élément inconnu sous conditions données), l'autre ($\mathcal{C} \to$ S) fixant à des étapes souvent rapprochées la forme optimale de la *synthèse*, répertoire des notions, des définitions, des théorèmes et par surcroît des *méthodes* ayant permis de résoudre des problèmes.

Bien entendu, il faut aussi retenir les interactions fréquentes entre ($\mathcal{C} \to$ P) et ($\mathcal{C} \to$ S). Comme objets notoires participant à la fois des problèmes et de la synthèse, émergent en premier lieu :

*a.* les *processus opératoires*, livrant une méthode constructive pour obtenir *une* solution d'un problème (après l'avoir isolée par un lot de conditions annexes);

*b.* les *groupements de problèmes*, nécessaires au travail synthétique [1].

En fait, c'est de tels groupements qu'il s'agit lorsqu'on parle notamment du problème de Cauchy, du problème de Dirichlet, du problème de Fourier, de tel problème relatif à la théorie des vibrations. Les problèmes (élémentaires) d'un groupement, privés de tout attribut paramétrique, sont les *cas d'espèce* du praticien. Pour eux seuls, l'idée de construire une solution par voie opératoire ou graphique, revêt sa forme immédiate; dans un groupement, on ne peut retenir que les caractères communs marquant l'obtention d'une solution, séparée au préalable, dans les divers problèmes groupés. Un chapitre en formation de l'histoire des sciences est celui des groupements qui, vraiment efficaces en matière résolutive, enrichirent la synthèse de nouvelles méthodes. Rappelons encore que cette dernière, à telle étape de la recherche (Euclide, Newton, Hilbert, etc.) prend la forme déductive en tablant sur un *appareil conceptuel*, où l'on peut distinguer les concepts à la base (aujourd'hui réduite à la théorie des ensembles), les concepts auxiliaires (requis dans les théories objectivées); et en tablant en outre sur un *appareil axiomatique*, solidaire du matériel des concepts.

Le concept évolue, même en gardant, pendant des siècles au besoin, la même étiquette nominative. Exemples : concept de nombre envisagé en liaison avec la mesure d'une distance, d'une durée, etc.; concept de ligne,

de surface, etc. Beaucoup de difficultés sont venues faute de *saturation* d'un concept *étiqueté* (sans plus). Exemple : la crise des irrationnelles à l'ère pythagoricienne. D'autres ont résulté d'une lacune dans l'appareil conceptuel, telle l'omission de la *borne inférieure* d'un ensemble, qui à l'époque où B. Riemann s'occupait du problème de Dirichlet n'avait pas été distinguée d'un *minimum effectif*.

2. Le chercheur, agissant pour son compte, entreprend une enquête préalable pour édifier d'abord un *avant-projet* : initiative motivée par la rencontre d'un thème, donnant lieu à quelque inattendu, au sujet d'un point à compléter ou à parfaire, de l'inégalité des apports livrés par diverses méthodes, etc. Ce motif d'intérêt sera conditionné par le jeu de *facteurs psychologiques* : tel le comportement d'esprits à tendances différentes (²), lequel apparaît dans les œuvres, suivant que l'Auteur, attiré par l'efficacité, veut atteindre un *concret*, matériel ou annexé, mais de toutes façons, *contrôlable*, ou ne rien transmettre sans être convaincu d'avoir satisfait aux exigences logiques (étant prévus des cas intermédiaires). Le désir d'efficacité peut entrouvrir plus de voies, mais la rigueur confère la longévité à tout chapitre de synthèse qui en est empreint. L'idée du contrôlable s'applique à la fois à une phase préparatoire de la recherche individuelle et à des étapes historiques : accession aux imaginaires (Italie, XVIᵉ siècle) à partir de l'équation de degré 3, par un processus dans lequel un schème opératoire prend le pas sur l'élément numérique (second exemple de non-saturation d'un concept), accession aux exposants imaginaires (au bénéfice d'un contrôle par développements en série à légitimité... douteuse), accession plus récente au calcul par mutations fonctionnelles (à partir de Heaviside). L'effort de retour aux principes, dans ce mécanisme idéal qui est celui de l'activité mathématique, doit consentir à des sacrifices, d'ailleurs provisoires, quant à l'efficacité. Cet effort a permis l'évolution de la synthèse, attentive aux *exemples aptes à guider*, mais bien plus orientée par un désir d'allier la simplification à la généralité, par recours à de nouveaux concepts, toujours plus englobants et auxquels de nouveaux axiomes auront à s'adapter.

3. Comme l'a noté M. J. Hadamard (³), le travail du chercheur ne peut acquérir un régime *régulier* (voire *conscient*) qu'après une *phase préparatoire* sujette à un certain aléa. Mais le chercheur peut le diminuer, en veillant à bien posséder son thème, par mise en comparaison avec d'autres et en premier lieu, avec ceux qui le doteraient d'*exemples typiques*, en retenant ce qui les rapproche ou les différencie. La préparation vise alors à rendre cohérente une première base et à l'actualiser dans l'esprit : seul moyen d'amener la rencontre d'une structure sous-jacente, telle la structure de groupe discontinu dominé par celui de la géométrie hyperbolique, soudain apparue à Poincaré, aux prises avec les fonctions fuchsiennes. Mais il n'intervient pas toujours de structure aussi notoire, comme on le voit à propos de recherches purement arithmétiques en théorie des nombres

(entiers premiers). Un groupement adéquat de problèmes (adjonction du cas de préharmonicité à celui d'harmonicité dans le problème de Dirichlet) peut favoriser notablement l'effort de synthèse.

Je rappelle que la phase préparatoire gagne à renforcer l'apport d'exemples en analysant le faisceau d'hypothèses FH, duquel on espèce déduire une conclusion prospectée C (règle de *causalité*), à prévoir l'influence de relations d'inégalités, supplantant des relations d'égalité présentes dans FH (d'où, en particulier : *règle de stabilité*, intervenant à titre nécessaire pour étudier la légitimité d'un passage du fini à l'infini). La possession du thème se complète par un examen de *constructivité*, où la plupart du temps, le problème exigeant des approximations, elles doivent être de *type stable* ([4]). Enfin la conclusion prospectée C peut, FH ayant été fixé, être tantôt vraie, tantôt fausse (telle l'existence de la tangente à une ligne rectifiable) : d'où appel à des *processus de mesure* pour délimiter les cas d'inexactitude.

4. Le souci de constructivité disparaît sauf exception ([5]) pour des *propriétés négatives* : irrationnalité ou transcendance d'un nombre, refus d'une fonction (telle la fonction Γ) à vérifier une équation différentielle algébrique, etc. Les démarches capables d'étayer la préparation sont alors appauvries et l'histoire a confirmé que la recherche en devient plus malaisée. Mises à part des remarques de ce genre, les règles envisagées au second alinéa du n° 3 valent indépendamment du thème. Il est alors naturel de rechercher des méthodes qui, sans détenir ce caractère, atteindraient pourtant une classe très large de sujets.

Exemples : recours dans le champ réel à diverses approximations numériques; représentation de fonctions par séries de polynomes, etc.; problèmes résolubles par le principe des approximations successives, lequel n'a vraiment fructifié que dans la période récente, faute d'un matériel suffisant de thèmes adéquats.

5. L'histoire prend exclusivité, quand on aborde le point d'établir, à une étape donnée et surtout dans le présent, par comparaisons adéquates, une *coupure* entre le *possible* et *l'irréalisable*. Leibniz avait conçu un programme opératoire universel, englobant notamment *calcul géométrique* et *calcul logique*, mais sans dépasser pour l'un comme pour l'autre l'étape d'un avant-projet ([6]). Les réalisations par Boole et Grassmann, respectivement, ont attendu près de deux siècles. L'atteinte d'une mathématisation excluant toute critique a longtemps tardé pour les nombres complexes et fonctions de même nom, dont les attaches géométriques, impliquées dans une remarque faite par d'Alembert en hydrodynamique, ne furent dégagées qu'au début du XIX<sup>e</sup> siècle. Remarques analogues pour les séries divergentes, c'est-à-dire pour les modalités, intervenant d'une manière parfois déroutante quand on compose les processus limites avec les opérations de l'algèbre, alors qu'on avait insuffisamment réfléchi au cas prototype de $(1 - z)^{-1}$ et de sa représentation par divers développements tayloriens.

Grand contraste, quant aux délais utiles, lorsqu'un Poincaré, rencontrant une analogie naturelle entre un lot de cas particuliers (fonctions elliptiques, fonctions hypergéométriques), exploite son avance pour aboutir à un champ fonctionnel permettant d'exprimer les intégrales de toute équation différentielle linéaire à coefficients fonctions algébriques. Ces rapprochements font comprendre l'aléa qui peut rendre vaine une tentative de démarcation. Une recherche en ce sens trouve pourtant justification, sur un plan plus restreint, à partir de l'étude des théories physiques, d'où elle peut se transmettre au plan mathématique proprement dit.

(1) *Les principes de l'Analyse géométrique*, Vuibert, Paris, IIA, 1950, p. 181 et suiv.

(2) J. HADAMARD, *Psychologie de l'invention mathématique*, Blanchard, Paris, 1959, p. 96 et suiv.

(3) *Ibid.*, p. 29-98.

(4) *Les principes...*, IIA, p. 93 et suiv. [*cf.* (1)]; *Conférences Palais de la Découverte*, série A, 1958, fasc. 242, p. 34 et suiv.; *Dialectica*, Zurich, 1957, p. 121-139.

(5) G. CHOQUET, *Caractérisation de la sphère. Rev. Scientif.*, 81, 1943, p. 447 et *Interm. rech. math.*, I, 1945, p. 23.

(6) BRUNSCHVICG, *Les étapes de la philosophie mathématique*, Paris, 1912, p. 201. Dans l'esprit du présent exposé, voir *ibid.*, p. 550-561.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les sous-espaces invariants d'un opérateur linéaire continu dans un espace vectoriel topologique.* Note (*) de M. **Pierre Saphar**, transmise par M. Jacques Hadamard.

T étant un isomorphisme d'un espace vectoriel topologique E dans lui-même, on donne une classification des éléments de E en deux types liée à des propriétés des sous-espaces invariants par T. Ces propriétés sont précisées dans le cas où E est un espace de Banach. On montre leur relation avec les composantes du domaine résolvant de T.

1. Soit E un espace vectoriel topologique localement convexe séparé, sur le corps des complexes. T est un isomorphisme de E dans E. Nous emploierons les notations $\nu(T)$ et $\nu^*(T)$, introduites par Audin [1]. Nous dirons que *x est de type* 1 *par rapport à* T si la famille des $T^n x$ ($n \geq 0$), n'est pas topologiquement libre. Sinon, nous dirons que *x est de type* 2 *par rapport à* T. M$(x)$ est l'espace vectoriel fermé engendré par les $T^n x$ ($n \geq 0$). Si M$(x)$ est contenu dans E, $T \mid M(x)$ est la restriction de T à M$(x)$. Si M$(x)$ contient E strictement, $T \mid M(x)$ est l'extension par continuité de T à M$(x)$.

Théorème 1. — *Les hypothèses suivantes sont équivalentes :*

*a.* $\nu^*(T \mid M(x)) = 0$;

*b. x est de type* 1 *par rapport à* T;

*c.* $T^k x$ *est de type* 1 *par rapport à* T, *k étant un entier positif ou négatif.*

2. *Cas où* E *est un espace de Banach.* — T est un opérateur linéaire continu de E dans E, $\sigma(T)$ son spectre, $\rho(T)$ son domaine résolvant. Soit $\rho_\infty(T)$ la composante de $\rho(T)$ contenant le point à l'infini, $\rho_i(T)$ les autres composantes, *i* parcourant un ensemble d'indices $\mathcal{I}$.

Théorème 2. — *L'hypothèse,* $z \in \rho_\infty(T)$, *entraîne que tout x de* E *est de type* 1 *par rapport à* $T - zI$, I *étant la transformation identique de* E.

Théorème 3. — $\rho_\alpha(T)$ *étant une composante bornée ou non de* $\rho(T)$ *et* $z_0$ *appartenant à* $\rho_\alpha(T)$, *les hypothèses suivantes sont équivalentes :*

*a. x est de type* 1 *par rapport à* $T - z_0 I$;

*b. x est de type* 1 *par rapport à* $T - zI$, *pour tout* $z \in \rho_\alpha(T)$.

Corollaire 1. — $\nu^*_\rho(T - zI \mid M(x))$ *a une valeur constante,* 0 *ou* $+\infty$, *dans chaque composante de* $\rho(T)$.

Ce corollaire justifie la définition suivante :

Nous dirons que *x est de type* 1 (*resp.* 2) *pour une composante de* $\rho(T)$,

si $x$ est de type 1 (resp. 2) par rapport à $T - zI$, $z$ étant un point de cette composante.

Le théorème 2 se traduit alors par : tous les éléments $x$ de E sont de type 1 pour $\rho_\infty(T)$.

Corollaire 2. — *Soit* $z \in \rho(T)$. *Supposons qu'il existe un vecteur* $x$ *de type* 2 *par rapport à* $T - zI$. *Alors :*

*a.* $z$ *appartient à une composante bornée* $\rho_i(T)$ ;

*b.* $\sigma(T \mid M(x))$ *contient* $\rho_i(T)$, $\sigma(T \mid M(x)) \cap \rho_i(T)$ *étant du spectre résiduel de type* $III_1$ [d'après les définitions de Taylor (²)].

On peut préciser la liaison de ces résultats avec ceux de Wermer (³) et Scroggs (⁴) :

Théorème 4. — *Supposons que* o *appartient à* $\rho(T)$ *et soit* M *un sous-espace invariant pour* T, *mais non pour* $T^{-1}$. *Soit* $x$ *appartenant à* $M - \bigcap_{k=1}^{+\infty} T^k M$ *et* $i$ *un entier positif négatif ou nul. Alors* $T^i x$ *est de type* 2 *par rapport à* T.

*Remarque.* — Le problème de l'existence de sous-espaces tels que M est ouvert. Nous voyons qu'il se ramène à l'existence de vecteurs $x$ de type 2.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(¹) Audin, *Thèse*, Paris, 1957.

(²) Taylor, *Introduction to Functional Analysis*, 1959.

(³) Wermer, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 4, 1953, p. 860-865.

(⁴) Scroggs, *Duke Math. J.*, 26, 1959, p. 95-112.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une inégalité de géométrie différentielle.* Note (*) de M. **Christian Blatter**, présentée par M. Paul Montel.

1. Théorème. — *Soit $\mathfrak{F}$ une surface close de genre $g \geqq 1$ douée d'une structure de géométrie différentielle; soit* A *l'aire de $\mathfrak{F}$ et* L *la borne inférieure des longueurs des cycles sur $\mathfrak{F}$ non homologues à zéro. Alors il existe un nombre $\sigma_g$ ne dépendant que de g, pour lequel on a* $L^2/A \leqq \sigma_g$.

D'après Minkowski ([1]) pour chaque $n \geqq 1$ il existe un $\gamma_n$ avec la propriété suivante : Soit $\Phi$ une forme $n$-aire quadratique positivement définie, dont le déterminant est 1. Alors il y a toujours un point à coordonnées entières $(x_1, \ldots, x_n) \neq (0, \ldots, 0)$ de sorte que $\Phi(x_1, \ldots, x_n) \leqq \gamma_n$.

*La borne $\sigma_g$ peut être caractérisée par*

$$\sigma_g \leqq \gamma_{2g},$$

ou, en employant une évaluation de $\gamma_n$ de Blichfeldt ([1]) :

$$\sigma_g < \frac{2}{\pi}\sqrt[g]{(g+1)!} \sim \frac{2g}{e\pi}.$$

Le cas $g = 1$ a déjà été traité par Lœwner ([2]); on a $\sigma_1 = \gamma_2 = 2/\sqrt{3}$, et cette borne est la meilleure possible.

2. La preuve du théorème ci-dessus se sert essentiellement du fait qu'une surface douée d'une structure de géométrie différentielle deux fois différentiable peut être conçue sans restriction de généralité comme surface au sens de Riemann, et du

Lemme 1. — *Soit $\mathfrak{F}$ une surface riemannienne close, soit $\lambda(\mathfrak{Z})$ la longueur extrémale* ([3]) *des cycles sur $\mathfrak{F}$ de la classe d'homologie $\mathfrak{Z} \neq 0$ et $\omega$ la différentielle harmonique duale à $\mathfrak{Z}$. Alors on a $\lambda(\mathfrak{Z}) = \|\omega\|^2$, la borne $\lambda$ n'étant atteinte que par la métrique $ds^2 = |\omega + i\star\omega|^2$.*

3. Ce lemme se déduit des faits suivants : Les lignes de courant $\omega = 0$ se divisent en des lignes régulières et des lignes singulières. Les lignes singulières coupent $\mathfrak{F}$ en des domaines annulaires $\mathfrak{F}_i$ $(1 \leqq i \leqq m)$; chaque $\mathfrak{F}_i$ est recouvert d'un faisceau de lignes régulières fermées homéomorphe au faisceau des cercles concentriques. Par un certain théorème de partition les $\mathfrak{F}_i$ peuvent être décomposés une fois de plus, de sorte que la configuration qui résulte puisse être traitée par les méthodes bien connues de la théorie des longueurs extrémales.

Les démonstrations détaillées seront publiées dans les *Commentarii Helvetici.*

(*) Séance du 8 février 1960.

([1]) *Cf.* J. F. Kokosma, *Erg. der Math.*, 4, n° 4, p. 23 et 24.

([2]) P. M. Pu, *Pacific Journal of Math.*, 2, 1952, p. 55-71; p. 71.

([3]) *Cf.* L. V. Ahlfors et A. Beurling, *Acta math.*, 83, 1950, p. 101-129; p. 114.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les zéros des restes successifs des séries de Taylor.* Note (*) de M. **Michel Pommiez**, présentée par M. Paul Montel.

Soit $f_n(z) = \sum_{p=0}^{\infty} a_{n+p} z^p$ le quotient par $z^n$ du reste d'ordre $n$ d'une série entière quelconque, de rayon de convergence supérieur ou égal à 1, et de somme $f(z)$. Il existe une constante C, borne supérieure des nombres $r$ tels que $|z_n| \leqq r$ et $f_n(z_n) = 0$ pour tout $n$, entraînent $f(z) \equiv 0$. Valeurs approchées de C. Cas particuliers.

1. 1° Si $|z| = r < R < 1$ on a $|f_n(z)| < [M(f, R)/(R - r)]\ (1/R^{n-1})$. Si le rayon de convergence est égal à 1, on a plus précisément, pour $|z| < 1$ : $\limsup_{n \to +\infty} |f_n(z)|^{1/n} = 1$. En effet, la majoration précédente prouve d'une part, que cette limite supérieure est inférieure ou égale à 1. D'autre part, si elle était inférieure à 1, comme $\limsup_{n \to +\infty} |a_n|^{1/n} = \limsup_{n \to +\infty} |f_n(z) - z f_{n+1}(z)|^{1/n}$, on aurait $\limsup_{n \to +\infty} |a_n|^{1/n} < 1$.

2° Soit une suite $(z_n)$ telle que $|z_n| \leqq r < 1$ pour tout $n$, et soit $\mathcal{L}_n(f) = f_n(z_n)$ une suite de fonctionnelles linéaires associée à $(z_n)$ et à $f$. Soit $(P_n)$ la suite de polynomes de degré $n$ telle que

$$\mathcal{L}_k(P_n) = 0 \quad \text{si } k < n, \qquad \mathcal{L}_k(P_n) = 1 \quad \text{si } k = n.$$

Soit enfin

$$S_n(z) = \sum_{k=0}^{n} f_k(z_k)\, P_k(z) \qquad \text{et} \qquad R_n(z) = f(z) - S_n(z) = \varphi(z).$$

On a évidemment $\varphi_{n+1}(z) = f_{n+1}(z)$, d'où l'on déduit, pour $|z| = \rho \geqq r$ une majoration de $R_n(z)$ :

$$|R_n(z)| \leqq \left(\frac{\rho}{R}\right)^n \left[1 + \frac{r}{\rho} + 2\frac{r^2}{\rho^2} + \ldots + 2^n \frac{r^{n+1}}{\rho^{n+1}}\right] \frac{\rho}{R - \rho} M(f, R) \qquad \text{avec } R > \rho).$$

Si l'on suppose maintenant $r < 0{,}5$, on peut choisir $\rho > 2r$, $R > \rho$, et l'on voit ainsi que $R_n(z) \to 0$ uniformément pour $|z| \leqq \rho < 1$. D'où :

Théorème. — *Si* $|z_n| \leqq r < 0{,}5$, *toute fonction holomorphe au moins pour* $|z| < 1$ *est développable en une série* $\sum_{n=0}^{\infty} f_n(z_n)\, P_n(z)$, *uniformément convergente dans tout compact contenu dans le disque* $|z| < 1$.

Conséquence. — *Si* $f_n(z_n) = 0$ *pour tout* $n$, *avec* $|z_n| \leqq r < 0{,}5$, *on a* $f(z) \equiv 0$.

On retrouve ainsi un résultat non encore publié de M. Combes, et obtenu par la méthode des systèmes d'équations linéaires à une infinité d'inconnues.

3° *Soit* C *la borne supérieure des nombres r tels que* $|z_n| \leqq r$ *et* $f_n(z_n) = 0$ *pour tout n entraînent* $f(z) \equiv 0$. Il résulte du 2° que $C \geqq 0{,}5$. Pour trouver un majo-

rant de C, on étudie, par analogie avec la méthode de Mme S. S. Macintyre (1) pour les dérivées successives, les fonctions telles que $f_1(z) = f(ze^{\varphi i})$. Ce sont, à une constante multiplicative près, les fonctions

$$f_\varphi(z) = \sum_{n=0}^{\infty} z^n e^{in(n-1)\frac{\varphi}{2}}.$$

Si $f(z)$ s'annule pour une valeur $z_0$, de module inférieur à 1, $(f_\varphi)_n(z)$ s'annulera pour une valeur $z_n = z_0 e^{-ni\varphi}$. Pour $\varphi = \pi/2$ on trouve que $f_{\pi/2}(z)$ possède un zéro $z_0$ de module inférieur à 0,5881. On voit ainsi que $0{,}5 \leqq C < 0{,}5881$.

4° *Remarques*. — *a*. Si l'on suppose seulement $\limsup_{n\to+\infty} |z_n| < C$, et $f_n(z_n) = 0$ pour tout $n$, le résultat du 2° s'applique à $f_N(z)$ pour N assez grand, et $f(z)$ se réduit à une polynome qui, compte tenu de $f_n(z_n) = 0$, est $\equiv 0$.

*b*. En utilisant la méthode du 2° on trouve pour $|z| = \rho$ et $|z_n| \leqq r$, une majoration de $P_n(z)$,

$$|P_n(z)| \leqq \rho^n[\rho - r - r(2r)^n \rho^{-n}](\rho - 2r)^{-1} \quad \text{si} \quad \rho \neq 2r.$$

*c*. *Supposons le rayon de convergence de la série égal à* 1 et soit une suite $(z_n)$ telle que $|z_n| \leqq r < 0{,}5$. On a alors $\limsup_{n\to+\infty} |f_n(z_n)|^{1/n} \geqq 1$. Sinon on aurait, à partir d'un certain rang, $|f_n(z_n)| < \lambda^n$, avec $\lambda < 1$, et la série $\sum_{n=0}^{\infty} f_n(z_n) P_n(z)$ serait uniformément convergente pour $|z| \leqq \rho$, quel que soit $\rho < 1/\lambda$.

On voit ainsi que *les* $|f_n(z_n)|$ *ne peuvent pas être trop petits*, ce qui généralise 2°.

2. *Cas particuliers*. — 1° Si $a_{n+1}/a_n \to e^{i\theta}$, alors $a_n^{-1} \cdot f_n(z)$ tend uniformément pour $|z| \leqq r < 1$ vers $(1 - ze^{i\theta})^{-1}$, fonction dépourvue de zéros. Il est donc impossible que $f_n(z_n) = 0$ pour tout $n$, avec $|z_n| \leqq r$, et ce, quel que soit $r < 1$.

2° *Dans le cas où la série a un rayon de convergence égal à* 1, *il est impossible que les zéros* $z_n$ *tendent « trop vite » vers un point* $b$, *de module inférieur à* 1. Si l'on supposait par exemple que $\limsup_{n\to+\infty} |z_n - b|^{1/n} < 1$, on trouverait en majorant $f_n(b) - f_n(z_n)$ : $\limsup_{n\to+\infty} |f_n(b)|^{1/n} < 1$, contrairement à 1 (1°).

3° On peut définir pour les fonctions paires (ou impaires) et plus généralement pour les $f(z) = a_0 + a_1 z^m + \ldots + a_k . z^{mk} + \ldots$, les constantes $C_2, \ldots, C_m$. On voit aisément que $(0{,}5)^{1/m} \leqq C_m < (0{,}5881)^{1/m}$. $C_m \to 1$ si $m \to +\infty$. *Pour les séries lacunaires* $a_0 + a_{n_1} z^{n_1} + \ldots + a_{n_k} . z^{n_k} + \ldots$, où $d_k = n_{k+1} - n_k \to +\infty$, *la constante correspondante* $C^*$ *est égale à* 1.

On le voit en reprenant, dans ce cas particulier, la majoration du 1 (2°) pour $R_n(z)$.

Les résultats du 1 (2°) peuvent être déduits d'un théorème de M. Boas (2)

sur le développement d'une fonction holomorphe en série $\sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n[1 + h_n(z)]$. Cette méthode sera utilisée dans une seconde Note pour étudier les zéros des restes des fonctions entières, ainsi que l'univalence des $f_n(z)$.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) *Cf.* S. S. MACINTYRE, *J. London Math. Soc.*, 22, 1947, p. 305-311.

(2) R. P. BOAS, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 48, 1940, p. 467-487.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur certaines familles différentiables de G-structures.* Note de M. **Kilambi Srinivasacharyulu**, présentée par M. Jean Leray.

1. Soit $\pi : \mathcal{V} \to M$ est un espace fibré différentiable des fibres $V_t$ qui sont des variétés connexes de classe $C^\infty$. On appelle M l'espace des paramètres. Soit $\mathcal{E}$ l'espace tangent de $\mathcal{V}$ de groupe structural GL $(m, n; R)$, $m = \dim M$, $n = \dim V_t$, le sous-groupe de GL $(m + n; R)$ qui applique le sous-espace $R^n : x_{n+1} = \ldots = x_{n+m} = 0$ sur lui-même. Soit G' un sous-groupe de Lie de GL $(m, n; R)$ dont la restriction à $R^n$ est G. En général, G' est le plus grand sous-groupe de GL $(m, n; R)$ dont la restriction à $R^n$ est G.

Définition. — *Une famille différentiable de* G-*structures est un espace fibré différentiable* $\pi : \mathcal{V} \to M$ *avec une réduction de groupe structural* GL $(m, n; R)$ *de* $\mathcal{E}$ à G'. *Chaque fibre* $V_t$ *est munie d'une* G-*structure* ([1]) *et chaque* $V_t$ *est appelée une déformation de* $V_{t_0} = V_0$, $t_0 \in M$.

Si $\dim V_t = 2n$ et $G' = GL(n, C; m, R)$, le groupe des matrices de forme $\begin{pmatrix} A & B \\ O & C \end{pmatrix}$ où $A \in GL(n, C)$, $C \in GL(m, R)$ et B est une $(m, n)$-matrice complexe, on a une famille des structures presque-complexes.

Définition. — $\pi : \mathcal{V} \to M$ *est une famille différentiable de structures presque-produits si le fibré tangent le long des fibres de* $\mathcal{V}$ *peut être décomposé en une somme directe d'espaces fibrés différentiables sur* $\mathcal{V} : \mathcal{E}^+ = P\mathcal{E}^+ + Q\mathcal{E}^+$. *Chaque fibre est munie d'une structure presque-produit* ([2]).

Soit $\pi : \mathcal{V} \to M$ une famille différentiable de structures presque-produits; soit $\mathcal{A}_p = \bigoplus_r \mathcal{A}_p^r$ l'algèbre extérieure associée à $T_p^*$, $T_p$ l'espace tangent à $p$ de $V_t$, $\mathcal{A}_p^r$ étant le sous-ensemble de degré $r$; un élément de $\mathcal{A}_p^r$ sera dit de type $(\rho, \sigma)$, $\rho + \sigma = r > 0$, s'il appartient à

$$\mathcal{A}_p^{\rho,\sigma} = \left(\bigwedge_\rho (P\mathcal{E}_p^+)^*\right) \wedge \left(\bigwedge_\sigma (Q\mathcal{E}_p^+)^*\right).$$

Chaque forme $\varphi$ de degré $r$ se décompose : $\varphi = \sum_{r=\rho+\sigma} \pi_{\rho,\sigma}\varphi$. L'opérateur $d$ est une antidérivation de degré 1 tel que : (i) si $\varphi \in \mathcal{A}_0$, $d\varphi$ est le gradient de $\varphi$ le long des fibres de $\mathcal{V}$; (ii) $d^2 = 0$. Définissons $\partial : \mathcal{A}^r \to \mathcal{A}^{r+1}$ une antidérivation qui coïncide avec $\pi_{1,0}d$ sur $\mathcal{A}_0$ et satisfaisant $d\partial + \partial d = 0$. L'opérateur $\bar\partial$ est défini d'une façon similaire tel que $\bar\partial = \pi_{1,0}d$ sur $\mathcal{A}_0$. On a une décomposition $d = \partial + \bar\partial$, *cf.* ([2]).

Définition. — *Une famille différentiable de structures presque-produits* $\pi : \mathcal{V} \to M$ *est intégrable si et seulement si* $\partial$ (*et donc* $\bar\partial$) *sont tels que* $\partial^2 = (\bar\partial^2) = 0$.

Lemme 1. — *Une famille différentiable de structures presque-produits est*

*intégrable si et seulement si les champs de sous-espaces tangents de $\mathcal{V}$ défini par la décomposition de $\mathcal{E}^+$ sont intégrables.*

LEMME 2. — *Si $\pi : \mathcal{V} \to M$ est une famille différentiable de structures presque-produits intégrable, une forme $\partial$-fermé de type $(p, q)$, $q > 0$, est localement $\partial$-exacte.*

2. Soit $\pi : \mathcal{V} \to M$ une famille différentiable de structures presque-complexes; on a une structure presque-produit dans la complexification de $\mathcal{E}^+$; $\pi : \mathcal{V} \to M$ est une famille différentiable de structures complexes si et seulement si $\partial^2 = 0$.

Supposons que nous ayons une métrique quasi-hermitienne sur $\mathcal{V}$, c'est-à-dire une réduction de groupe structural GL $(n, C; m, R)$ de $\mathcal{E}$ à $U(n) \times O(m)$, *cf.* (3). On définit le produit $(\varphi, \psi)$ par $(\varphi, \psi)_t = \int_M (\varphi_t, \psi_t)_t \, dM$, où $(\varphi_t, \psi_t)_t$ est le produit usuel sur $V_t$. Soit $\vartheta$ l'adjoint formel de $\bar{\partial}$ : $(\bar{\partial}\varphi, \psi) = (\varphi, \vartheta\psi)$ et soit $\square = \bar{\partial}\vartheta + \vartheta\bar{\partial}$. Désignons par $\delta$ l'adjoint de $d$ défini par $\delta = -\star d \star$, où l'opérateur $\star$ dépend de façon différentiable de $t$ tel que $r_t(\star \varphi) = \star_t (r_t \varphi)$ où $\star_t$ est l'opérateur usuel sur $V_t$; soit $\Delta = d\delta + \delta d$.

DÉFINITION. — *Une métrique quasi hermitienne sur $\mathcal{V}$ est appelée quasi kählérienne si $\square = \overline{\square} = 1/2\, \Delta$, cf.* (3).

THÉORÈME 1. — *Soit $\pi : \mathcal{V} \to M$ une famille différentiable de structures presque-complexes; alors une structure quasi kählerienne sur $\mathcal{V}$ est intégrable.*

3. Soit $\mathcal{B} \to \mathcal{V}$ une famille différentiable d'espaces fibrés vectoriels complexes de groupe structural GL $(q, C)$ sur $\mathcal{V}$; alors la réduction de GL $(q, C)$ à $U(q)$ définit une seule connexion dont la forme de courbure est de type $(1, 1)$ le long des fibres de $\mathfrak{X} \to M$, où $\mathfrak{X}$ est la famille des espaces fibrés principaux associés à $\mathcal{B} \to M$. On dit qu'une famille différentiable $\mathcal{B}$ de fibrés vectoriels de groupe structural $C^*$ sur $\mathcal{V}$ est positive si et seulement si il existe une connexion avec la forme de courbure positive (4).

Supposons que $\pi : \mathcal{V} — M$ est quasi kählérienne de fibres compactes; soit $\Omega^p(\mathcal{B})$ le faisceau des germes des $\mathcal{B}$-formes sur $\mathcal{V}$ qui sont holomorphes sur chaque fibre $V_t$. Alors, l'espace vectoriel $H^q(\mathcal{V}, \Omega^p(\mathcal{B}))$ est isomorphe à $H^{p,q}_{\bar{\partial}}(\mathcal{B})$ où $H^{p,q}_{\bar{\partial}}(\mathcal{B})$ désigne le groupe de $\bar{\partial}$-cohomologie des $\mathcal{B}$-formes. Soit $H(p, q)$ l'espace des $\mathcal{B}$-formes $\varphi$ de type $(p, q)$ telles que $\bar{\partial}\varphi = \vartheta\varphi = 0$.

Soit $\gamma$ la forme de courbure de la famille $\mathcal{B} \to \mathcal{V}$. L'opérateur $e(\gamma)$ dépend de façon différentiable de $t$ tel que $e(\gamma)\, r_t = r_t e_t(\gamma_t)$. Désignons par $\Lambda$ l'adjoint formel de $e(\gamma)$. On a les

LEMME 3. — *Une $\mathcal{B}$-forme $\varphi \in H(p, q)$ satisfait l'inégalité*

$$-(e(\gamma)\Lambda\varphi, \varphi) \geqq 0.$$

THÉORÈME 2 [*cf.* (5)]. — *Si $\mathcal{B} \to \mathcal{V} \to M$ est une famille différentiable posi-*

*tive de fibrés vectoriels de groupe structural* $C^*$ *sur* $\mathcal{V}$, *on a* $H^q(\mathcal{V}, \Omega^p(\mathcal{B})) = 0$ *pour* $p + q \geqq n + 1$, $n = \dim V_t$.

THÉORÈME 2'. — *Si* $\mathcal{B} \to \mathcal{V} \to M$ *est une famille différentiable négative des fibrés vectoriels de groupe structural* $C^*$ *sur* $\mathcal{V}$, *on a* $H^q(\mathcal{V}, \Omega^p(\mathcal{B})) = 0$ *pour* $p + q \leqq n - 1$.

Soit $\pi : \mathcal{V} \to M$ une famille analytique complexe, les fibres étant des variétés kählériennes compactes; soit $\mathcal{V}'$ une sous-variété sans singularité de dimension $N - 1$ de $\mathcal{V}$ et supposons que $\mathcal{V}'$ est un sous-espace fibré de $\mathcal{V}$. Soit $\mathcal{B}'$ le fibré induit sur $\mathcal{V}'$ et soit $B_t$ le fibré vectoriel induit sur $V_t$. Désignons par $\mathcal{B}' - \mathfrak{X}$ l'union $\bigcup_t (B'_t - \mathfrak{X})$, où $\mathfrak{X}$ est le fibré vectoriel de groupe structural $C^*$ défini par $\mathcal{V}'$.

THÉORÈME 3. — *Soit* $\pi : \mathcal{V} - M$ *une famille analytique complexe de structures kähleriennes compactes et soit* $\mathcal{V}'$ *un sous-espace fibré, sans singularité de* $\mathcal{V}$ *de dimension* $N - 1$, *où* $N = \dim \mathcal{V}$; *si* $\mathcal{B}' - \mathfrak{X} = \bigcup_t (B_t - \mathfrak{X})$ *est une famille différentiable négative de fibrés vectoriels de groupe structural* $C^*$ *sur* $\mathcal{V}'$, *le diagramme*

$$\begin{array}{ccc} H^q(\Omega^p(\mathcal{B})) & \cong & H^q(\Omega^p(\mathcal{B}')) \\ \downarrow r_t & & \downarrow r_t \\ H^q(\Omega^p(B_t)) & \cong & H^q(\Omega^p(B'_t)) \end{array}$$

*est commutatif pour* $p + q \leqq n - 2$.

(1) C. EHRESMANN, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 587.

(2) D. C. SPENCER, *Lectures on functions of a complex variable*, Michigan, 1955, p. 15-43.

(3) K. KODAIRA et D. C. SPENCER, *Ann. Math.*, 1958, p. 328-466.

(4) K. KODAIRA et D. C. SPENCER, *Algebraic Geometry and Topology*, Princeton University Press, 1957, p. 139-150.

(5) Y. AKIZUKI et S. NAKANO, *Proc. Jap. Acad.*, 30, 1954, p. 266-272.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Tendance vers le caractère gaussien par filtrage sélectif.* Note (*) de M. **Bernard Picinbono**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie sous quelles conditions une fonction aléatoire stationnaire filtrée de façon de plus en plus sélective autour d'une fréquence quelconque peut tendre vers le caractère gaussien.

1. Introduction. — On a étudié les propriétés de certaines fonctions aléatoires stationnaires $X(t)$ intégrées pendant un temps très long [1]. En particulier, si $X(t)$ est telle que $X(t_1)$ et $X(t_2)$ sont indépendants pour $|t_1 - t_2| > \tau$, la loi de $Y(t, T) = \frac{1}{\sqrt{T}}\int_t^{t+T}\{X(\theta) - E[X]\}\,d\theta$ tend à être gaussienne pour $T \to \infty$. Remarquant qu'une intégration pendant un temps très long équivaut à un filtrage très sélectif *autour de la fréquence nulle*, il m'a paru intéressant d'étudier ce problème dans l'espace des fréquences et de déterminer sous quelles conditions une fonction aléatoire fortement filtrée *autour d'une fréquence quelconque* peut tendre à la limite vers le caractère gaussien.

2. Propriétés caractéristiques des fonctions aléatoires stationnaires gaussiennes. — Les fonctions aléatoires $X(t)$ gaussiennes, réelles et centrées peuvent être caractérisées par la propriété suivante : quels que soient $k$ et les $t_i$ :

$$(2.1)\qquad \begin{cases} E[X(t_1)X(t_2)\ldots X(t_{2k-1})] = 0, \\ E[X(t_1)X(t_2)\ldots X(t_{2k})] = \sum \prod_{\alpha} E[X(t_{i_\alpha})X(t_{j_\alpha})], \end{cases}$$

où $\sum$ est la somme des $(2k)!/2^k k!$ termes du type $\prod_{\alpha} E[X(t_{i_\alpha})X(t_{j_\alpha})]$ provenant du groupement des $2k$ $t_i$ en $k$ groupes de deux, deux termes ne différant que par l'ordre des $t_i$ dans les groupes ou par l'ordre des groupes dans le groupement n'étant pas distingués. Sous des conditions très générales [$X(t)$ totalement stationnaire de tous ordres de la classe $\Phi(\infty)$ [2]], (2.1) donne, après transposition dans l'espace des fréquences :

$$(2.2)\qquad \begin{cases} E[dx(\nu_1)\ldots dx(\nu_{2k-1})] = 0, \\ E[dx(\nu_1)\ldots dx(\nu_{2k})] = \sum \prod_{\alpha} E[dx(\nu_{i_\alpha})\,dx(\nu_{j_\alpha})], \end{cases}$$

$X(t)$ étant stationnaire, $E[dx(\nu_{i_\alpha})\,dx(\nu_{j_\alpha})]$ est nul sauf pour $\nu_{i_\alpha} + \nu_{j_\alpha} = 0$; il vaut alors $dF(\nu_\alpha)$, où $dF(\nu_\alpha)$ est la contribution à $E[X^2]$ de la bande spectrale $\nu_\alpha$, $\nu_\alpha + d\nu_\alpha$.

J'appellerai *multiplicités gaussiennes* de l'espace $E_{2k}$ les $(2k)!/2^k k!$ multiplicités du type $\nu_{i_1} + \nu_{j_1} = 0, \ldots, \nu_{i_k} + \nu_{j_k} = 0$.

THÉORÈME. — *Pour que* $X(t)$ *totalement stationnaire de tous ordres de la classe* $\Phi(\infty)$ *soit gaussienne, il faut et il suffit que, quel que soit* $k$, *l'élément différentiel* $E[dx(\nu_1) \ldots dx(\nu_{2k-1})]$ *soit identiquement nul et que l'élément différentiel* $E[dx(\nu_1) \ldots dx(\nu_{2k})]$ *soit uniquement distribué sur les multiplicités gaussiennes de* $E_{2k}$ *avec, sur ces multiplicités, une densité du type* $\prod_{\alpha} dF(\nu_\alpha)$. (*Nous dirons alors que cette densité est gaussienne*).

3. ASPECT LIMITE DU FILTRAGE SÉLECTIF. — 1° L'exemple le plus simple de filtre sélectif est le filtre de « gain rectangulaire » isolant deux bandes symétriques parfaitement délimitées centrées sur $+\nu_0$ et $-\nu_0$. Les résultats qui suivent sont établis pour une famille plus générale de filtres $\mathcal{F}_\lambda$ à réponse percussionnelle réelle. Ils dépendent d'un paramètre $\lambda$ caractérisant la largeur de bande filtrée et sont tels que $|G(\pm\nu_0; \lambda)| = 1$, que les intégrales respectives $\Delta\nu(\lambda)$ et $\Delta f(\lambda)$ de $|G(\nu;\lambda)|^2$ et $|G(\nu;\lambda)|$, de $-\infty$ à $+\infty$, existent et qu'il y ait un nombre $k$ indépendant de $\lambda$ satisfaisant, quel que soit $\lambda$, à $\Delta f(\lambda) < k\,\Delta\nu(\lambda)$. Le filtrage étant de plus en plus sélectif autour de $\pm\nu_0$, on suppose que $\Delta\nu(\lambda) \to 0$ pour $\lambda \to \lambda_0$.

2° Soit $Y_\lambda(t)$ la filtrée de $X(t)$ dans $\mathcal{F}_\lambda$, et $Z_\lambda(t) = 1/\sqrt{\Delta\nu(\lambda)}\, Y_\lambda(t)$. En admettant que $X(t)$ possède une densité spectrale $A(\nu)$ $[dF(\nu) = A(\nu)d\nu]$, on a, sous des conditions très générales de régularité :

$$\lim_{\lambda \to \lambda_0} E[Z_\lambda(t_i)\, Z_\lambda(t_j)] = A(\nu_0) \cos 2\pi\nu_0(t_i - t_j) = r_{ij}.$$

3° Naturellement, $Z_\lambda(t)$ n'a pas de limite en moyenne quadratique quand $\lambda \to \lambda_0$.

4° THÉORÈME. — $X(t)$ *étant totalement stationnaire de tous ordres de la classe* $\Phi(\infty)$, *une condition suffisante pour que les moments de* $Z_\lambda(t)$ *tendent vers les moments gaussiens définis par les* $r_{ij}$ *est que l'ensemble des deux conditions suivantes soient remplies :*

*a. l'élément différentiel* $dm^n = E[dx(\nu_1) \ldots dx(\nu_n)]$ *est distribué avec une densité finie, soit sur la « multiplicité stationnaire » de* $E_n$ $(\nu_1 + \ldots + \nu_n = 0)$, *soit sur des sous-multiplicités* S *de celle-ci définies par des systèmes d'équations du type* $\sum_\alpha \nu_i = 0$ *où chaque* $\sum_\alpha$ *porte sur un sous-ensemble* $\alpha$ *de* $\nu_i$ *distincts, tout* $\nu_i$ *étant compris dans un sous-ensemble* $\alpha$ *et dans un seul;*

*b. la densité est gaussienne sur les multiplicités gaussiennes.*

On peut en effet écrire :

$$E[Z_\lambda(t_1)\ldots Z_\lambda(t_n)] = \frac{1}{[\Delta\nu(\lambda)]^{\frac{n}{2}}} \int \cdots \int G(\nu_1;\lambda)\ldots G(\nu_n;\lambda)\, dm^n\, e^{2\pi i \sum \nu_i t_i}.$$

Pour $n$ impair, cette expression tend vers zéro si $\lambda \to \lambda_0$.

Pour $n$ pair, elle tend vers $\sum \prod_{\alpha} r_{i_\alpha j_\alpha}$ qui représente un moment gaussien défini par les $r_{ij}$.

5° *Remarque.* — Une condition évidemment *nécessaire* pour que les moments de $Z_\lambda(t)$ tendent vers des moments gaussiens quand $\lambda \to \lambda_0$ est que l'élément $dm^{2k}$ possède une densité gaussienne sur les multiplicités gaussiennes de $E_{2k}$. On écrira alors $dm^{2k} = dm_g^{2k} + dm_s^{2k}$, $dm_g^{2k}$ représentant la distribution sur les multiplicités gaussiennes et $dm_s^{2k}$ celle sur la multiplicité stationnaire de $E_{2k}$ ou sur ses sous-multiplicités S à l'exception des gaussiennes. Ceci revient à dire qu'il est nécessaire qu'on ait

$$E[X(t_1)\ldots X(t_{2k})] = \sum \prod_{\alpha} E[X(t_{i_\alpha}) X(t_{j_\alpha})] + \varphi[t_2 - t_1, \ldots, t_{2k} - t_1],$$

$\varphi$ étant une fonction dont la transformée de Fourier n'est pas distribuée sur les multiplicités gaussiennes de $E_{2k}$ et qui est pourvue d'une densité sur les sous-multiplicités S non gaussiennes.

6° *Exemples.* — La fonction dérivée d'un processus de Poisson étudiée dans une précédente Note (3) ne satisfait pas à la condition nécessaire. Par contre, celle obtenue par élévation au carré d'une fonction aléatoire stationnaire gaussienne, puis élimination de la composante continue vérifie la condition suffisante de tendance vers la loi de Gauss par filtrage sélectif. Ce résultat a déjà été indiqué avec moins de généralité (4).

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) A. Blanc-Lapierre, *Sur certaines fonctions aléatoires stationnaires, Thèses de Doctorat*, Masson, Paris, 1945, p. 39; A. Blanc-Lapierre et R. Fortet, *Théorie des fonctions aléatoires*, Masson, Paris, 1953, p. 170.

(2) A. Blanc-Lapierre et R. Fortet, *Théorie des fonctions aléatoires*, Masson, Paris, 1953, p. 365.

(3) B. Picinbono, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2280.

(4) M. Kac et A. J. F. Siegert, *J. Appl. Phys.*, 18, 1947, p. 383.

THÉORIE DES OSCILLATIONS. — *Seconde approximation de la perturbation d'amplitude d'un oscillateur quasi linéaire.* Note (*) de M. **Raymond Chaléat**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans une précédente Note (1), j'ai examiné une importante application de la seconde approximation de la perturbation de *période* d'un oscillateur quasi linéaire. Je me propose dans la présente Note d'établir l'expression de la seconde approximation de la perturbation d'*amplitude* et d'indiquer finalement les résultats de quelques applications immédiates.

1. Considérons un oscillateur *linéaire* de degré de liberté $\theta$, de coefficient d'inertie A, abandonné sans vitesse avec l'élongation positive $y$ au temps $t = 0$. L'élongation et la vitesse sont données par

$$(1) \qquad \theta_0 = y\cos\alpha, \qquad \theta'_0 = -\omega y \sin\alpha, \qquad \alpha = \omega t.$$

Si l'oscillateur précédent est soumis en outre à la *force perturbatrice* : $\lambda A \omega^2 f(\theta, \theta')$ ($\lambda$, facteur constant positif qui jouera le rôle d'infiniment petit principal) son mouvement est régi par l'équation différentielle

$$(2) \qquad \theta'' + \omega^2\theta = \lambda\omega^2 f(\theta, \theta'),$$

dont la solution la plus générale est de la forme

$$(3) \qquad \theta = Y\cos\varphi, \qquad \theta' = -\omega Y \sin\varphi, \qquad \varphi = \alpha + x,$$

Y et $x$ étant des fonctions déterminées de $t$ à variation lente.

La méthode classique de la *variation des constantes* conduit au système différentiel, équivalent à (2) :

$$(4) \qquad \left\{\begin{aligned} Y(t) - y &= -\lambda\omega\int_0^t f(\theta, \theta')\sin\varphi\, dt, \\ x(t) &= -\lambda\omega\int_0^t \frac{f(\theta, \theta')}{Y}\cos\varphi\, dt. \end{aligned}\right.$$

En *première approximation* les perturbations d'amplitude et de phase après une période complète sont données par

$$(5) \qquad \left\{\begin{aligned} \Delta y_1 = Y_1 - y &= -\lambda\int_0^{2\pi} f(\theta_0, \theta'_0)\sin\alpha\, d\alpha + O(\lambda^2), \\ x_1 &= -\frac{\lambda}{y}\int_0^{2\pi} f(\theta_0, \theta'_0)\cos\alpha\, d\alpha + O(\lambda^2). \end{aligned}\right.$$

L'élongation et la vitesse sont d'après (3) définies par

$$(6) \qquad \theta_1 = Y_1\cos\varphi_1, \qquad \theta'_1 = -\omega Y_1\sin\varphi_1, \qquad \varphi_1 = \alpha + x_1,$$

où $Y_1$ et $x_1$ sont données par (5).

La perturbation d'amplitude $\Delta y_1$ se déduit d'ailleurs immédiatement du théorème de l'énergie cinétique.

2. *En seconde approximation* on a pour la perturbation d'amplitude :

(7) $$\Delta y_2 = -\lambda(I_1 - I_2) + O(\lambda^3),$$

avec

(8) $$I_1 = \int_0^{2\pi} \Phi(\alpha)\, d\alpha, \qquad I_2 = \int_{2\pi - x_1}^{2\pi} \Phi(\alpha)\, d\alpha \qquad \text{et} \qquad \Phi(\alpha) = f(\theta_1, \theta'_1)\sin\alpha.$$

Les termes de $I_1$ et $I_2$ en $\lambda^2$ (ou d'ordre supérieur) devront naturellement être négligés car leur participation dans $\Delta y_2$ est du même ordre de grandeur que l'erreur systématique correspondant à la présente approximation ([2]).

En développant $f(\theta_1, \theta'_1)$ suivant la formule de Taylor on montre d'une part, que $I_2 = O(\lambda^2)$ et, d'autre part, que

$$\Phi(\alpha) = F(\alpha)\sin\alpha + \frac{1}{y}\frac{d}{d\alpha}[F(\alpha)(yx_1\sin\alpha - \Delta y_1\cos\alpha)] - F(\alpha)\frac{\Delta y_1}{y}\sin\alpha - \Delta y_1\omega\frac{\partial}{\partial\theta'}[F(\alpha)] + O(\lambda^2),$$

avec

(9) $$F(\alpha) = f(\theta_0, \theta'_0).$$

On en déduit, en portant dans (7) :

(10) $$\Delta y_2 = -\lambda\int_0^{2\pi} F(\alpha)\sin\alpha\, d\alpha + \frac{\lambda}{y}\Delta y_1 F(2\pi) + \frac{\lambda}{y}\int_0^{2\pi}\Delta y_1\left[F(\alpha)\sin\alpha + y\omega\frac{\partial}{\partial\theta'}[F(\alpha)]\right]d\alpha + O(\lambda^3).$$

Le premier terme du second membre correspond à la première approximation, quant au troisième terme il peut se mettre sous la forme d'une intégrale double en remplaçant, d'après la première équation (4) $\Delta y$ par $-\lambda\int_0^\alpha F(\alpha)\sin\alpha\, d\alpha$. Finalement la *seconde approximation de la perturbation d'amplitude* est

(11) $$\Delta y_2 = \Delta y_1\left[1 + \frac{\lambda}{y}F(2\pi)\right] - \lambda^2\frac{L}{y} + O(\lambda^3),$$

où $\Delta y_1$ est donné par (5) et où l'on a posé

$$L = \int_0^{2\pi}\left[F(\alpha)\sin\alpha + y\omega\frac{\partial}{\partial\theta'}F(\alpha)\right]H(\alpha)\, d\alpha, \qquad \text{avec} \qquad H(\alpha) = \int_0^\alpha F(\alpha')\sin\alpha'\, d\alpha'.$$

3. *Applications.* — Pour l'*oscillateur à relaxation* régi par l'équation différentielle $\theta'' + \omega^2\theta = \lambda\omega\theta'(1 - \theta^2)$, on trouve aisément, en appliquant (11)

$$\Delta y_2 = \lambda\pi y\left(1 - \frac{y^2}{4}\right)\left[1 + \lambda\frac{\pi}{2}\left(1 - \frac{3}{4}y^2\right)\right] + O(\lambda^3).$$

On en déduit la *loi de variation des amplitudes successives* qui permet d'étudier le *régime transitoire* qui conduit d'une amplitude initiale quel-

conque au régime entretenu

$$y_n = y\left\{1 + n\lambda\pi\left(1 - \frac{y^2}{4}\right)\left[1 + n\lambda\frac{\pi}{2}\left(1 - \frac{3}{4}y^2\right)\right]\right\} + O(\lambda^3),$$

$y_n$ étant l'amplitude à la fin de la $n^{\text{ième}}$ période. Cette formule n'est évidemment valable que tant que le produit $n\lambda\pi$ reste petit vis-à-vis de l'unité.

En appliquant enfin la formule (11) à un *couple perturbateur fonction impaire de la vitesse* tel que $\lambda$ A $b\,\theta'^{2q+1}$, on trouve pour la perturbation relative d'amplitude

$$\frac{\Delta y_2}{y} = C_{2q+1}^{q}\pi\lambda b\left(\frac{y}{2}\right)^{2q}\omega^{2q-1} + \frac{2q+1}{2}\left[C_{2q+1}^{q}\pi\lambda b\left(\frac{y}{2}\right)^{2q}\omega^{2q-1}\right]^2 + O(\lambda^3),$$

qui se vérifie immédiatement dans le cas particulier du frottement visqueux ($q = 0$).

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1169.

(2) E. Picard, *Traité d'Analyse*, III, chap. 5, p. 88, Gauthier-Villars, Paris.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Hypothèses sur le mécanisme de développement des bandes de Piobert-Lüders.* Note de M. **Bernard Jaoul**, présentée par M. René Perrin.

Le développement des bandes de Piobert-Lüders, conduisant à l'apparition d'un palier sur les courbes de traction du fer et des aciers doux, est considéré comme lié à une instabilité géométrique, due à la rotation de chaque grain cristallin au cours de la déformation par glissement. Cette hypothèse conduit à une relation donnant la longueur du palier en fonction de la limite élastique.

Dans les monocristaux de fer, le glissement a toujours lieu dans une direction $\langle 111 \rangle$ de la structure cubique centrée, mais sur une surface qui n'est pas définie cristallographiquement : les lignes de glissement sinueuses correspondent à une surface oscillant autour du plan dans lequel la cission est maximale (1). La cission $\tau$ créant le glissement ne dépend alors de l'effort de traction appliquée $\sigma$ que par l'angle $\lambda$ entre l'axe de traction et la direction $\langle 111 \rangle$ la mieux favorisée : $\tau = (1/2)\sigma \sin 2\lambda$.

La rotation d'un cristal, au cours d'un allongement $d\varepsilon$, entraîne une diminution de cet angle $\lambda$ : $d\lambda = -d\varepsilon \operatorname{tg} \lambda$, et, si l'angle initial $\lambda_0$ est supérieur à 45°, le rapport $\tau/\sigma$ croît rapidement au début de la déformation. La courbe de traction du cristal présente alors une inflexion ressemblant à un palier; ce phénomène disparaît et la courbe reprend une allure normale, si elle est traduite en coordonnées cission-cisaillement dans la direction de glissement (1).

Dans le cas des polycristaux, il devrait se développer dans chaque grain cinq systèmes de glissement simultanés pour satisfaire les compatibilités de déformation des grains voisins. En réalité, dans le choix des paramètres figure l'orientation moyenne des surfaces de glissement et l'amplitude du glissement suivant la direction $\langle 111 \rangle$. Une famille de lignes de glissement pouvant donc satisfaire deux conditions, on devrait voir se développer en moyenne, dans chaque grain, deux à trois systèmes de glissement. Pratiquement, on en observe beaucoup moins (2) et, ceci étant vraisemblablement un effet des atomes étrangers en insertion, chaque grain se déforme principalement par glissement sur une famille de surfaces contenant la même direction de glissement, les déformations imposées par la continuité aux joints se localisant tout près de ceux-ci, dans une zone où la distorsion est très forte.

Les bandes de Piobert qui se développent dans une éprouvette de traction correspondent généralement à un cisaillement simple (3); le décalage d'une ligne tracée, avant déformation, sur la surface d'une éprouvette (*fig.* 1) rend exactement compte de l'allongement. Si l'on suppose donc qu'un seul système de glissement intervienne par grain, on peut admettre que la déformation d'ensemble résulte de glissements cheminant dans chaque cristal suivant une direction $\langle 111 \rangle$. L'angle entre l'axe

de traction et la direction ⟨ 111 ⟩ la mieux favorisée, pour des cristaux présentant toutes les orientations possibles, a la valeur moyenne calculée : $\lambda_m = 50^o,8$ et cet angle doit correspondre à l'inclinaison d'une bande de

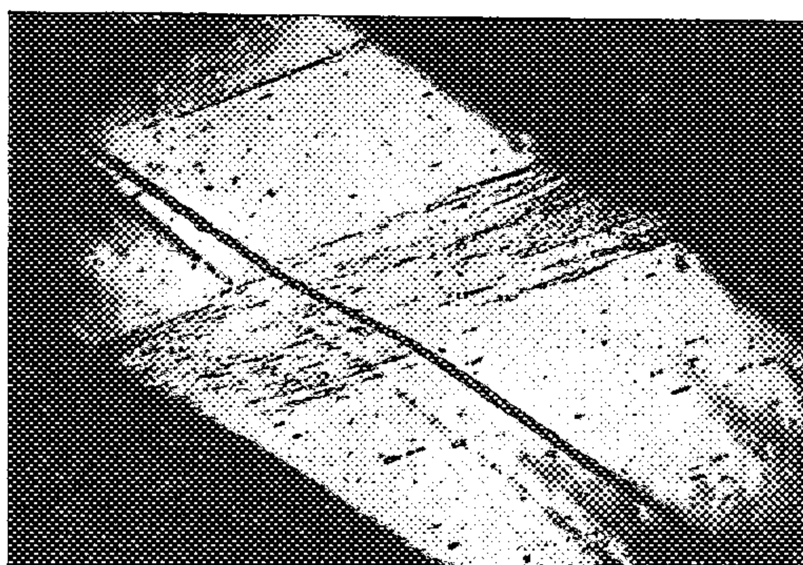


Fig. 1.

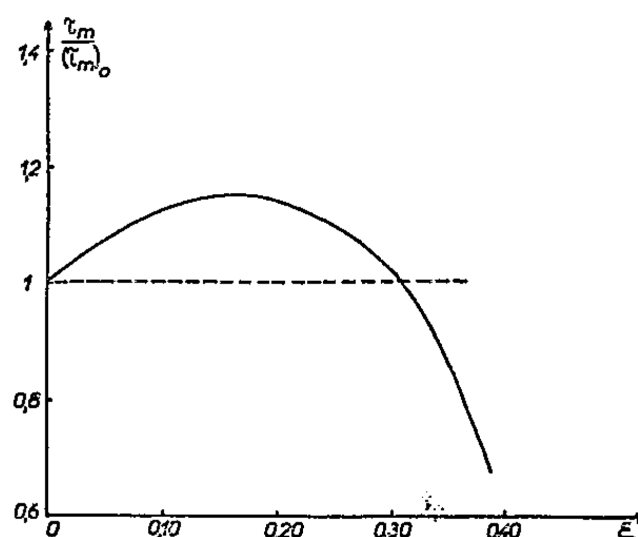



Fig. 2.

Fig. 1. — Cisaillement dans une bande de Piobert-Lüders (G × 16).

Fig. 2. — Variation de la cission effective moyenne en fonction de l'allongement.

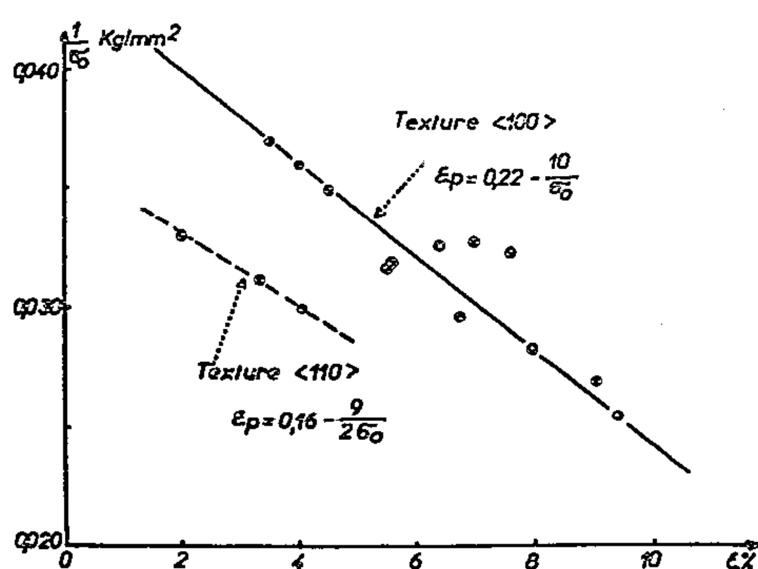



Fig. 3.

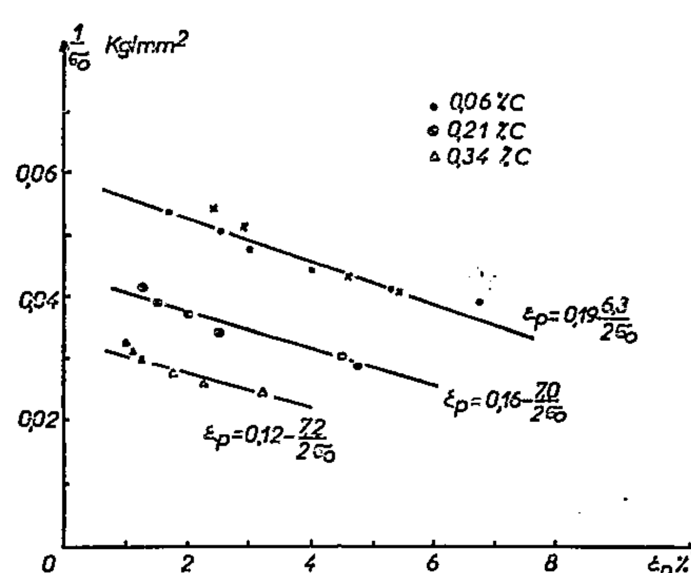



Fig. 4.

Fig. 3. — Variation de la longueur du palier en fonction de la limite élastique et de la texture.

Fig. 4. — Variation de la longueur du palier; essais de Winlock ([6]).

Piobert sur l'axe. Effectivement, les bandes ne font avec l'axe ni un angle de 45°, correspondant à la cission maximale, ni un angle de 55°, correspondant à la direction de dilatation nulle, mais, d'après les divers expérimentateurs, un angle compris entre 48 et 52°.

Dans un polycristal équiaxe, il y aura donc en moyenne, par suite du phénomène de rotation accompagnant le glissement, un effet d'augmentation de cission effective pour un même effort de traction et l'on peut calculer la valeur moyenne de $\tau/\sigma$ pour toutes les orientations de l'espace, en fonction de l'allongement : la courbe (*fig.* 2) présente un maximum. Si la consolidation des cristaux, qui est faible ([1]), ne compense pas cet

adoucissement apparent du métal, une déformation finie pourra se développer, sans augmentation de contrainte extérieure. On calcule ainsi une relation donnant la longueur du palier $\varepsilon_p$ des courbes de traction, en fonction de la limite élastique $\sigma_0$ et du taux moyen de consolidation des cristaux $(d\tau/d\gamma)$. Pour $\varepsilon_p < 8\ \%$, cette relation peut s'écrire

$$\varepsilon_p = 0{,}21 - \frac{1}{2\sigma_0}\left(\frac{d\tau}{d\gamma}\right).$$

La relation n'est plus linéaire pour $\varepsilon_p > 8\ \%$ et les plus grands paliers qu'on puisse atteindre sont, théoriquement, $(\varepsilon_p)_{\max} = 0{,}17$, soit 17 % ([4]).

L'influence de la limite élastique, qu'on peut faire varier notablement avec la grosseur du grain ou la vitesse de traction, est représentée sur la figure 3, relative à un acier extra-doux. Des éprouvettes prélevées dans une tôle, à 45° de la direction de laminage, avaient une orientation préférentielle $\langle 100 \rangle$ $(\lambda_0 > 45°)$, ce qui conduit à des coefficients légèrement plus forts. Mais les éprouvettes prélevées dans le sens du laminage, donc de texture $\langle 110 \rangle$ $(\lambda_0 < 45°)$, ont des paliers plus courts. Ces deux séries de points encadrent la courbe théorique ([5]). D'autre part, le palier doit disparaître si la limite élastique est trop basse, ce qui est le cas d'échantillons décarburés ou à gros grains ([2]); l'effet géométrique est, en effet, proportionnel à $\sigma_0$, tandis que la consolidation reste constante.

La figure 4 représente la traduction de résultats de Winlock ([6]) en coordonnées $1/\sigma_0$ et $\varepsilon_p$ : les points relatifs à ces essais à diverses vitesses se placent sur des droites; pour les alliages fer-carbone, le décalage des courbes vers le bas correspond à la diminution de proportion de ferrite, la déformation n'intervenant pas dans la perlite. D'autres résultats ([7]) peuvent être interprétés par nos hypothèses.

Nous pouvons donc conclure que le développement des bandes de Piobert-Lüders est un phénomène d'instabilité limitée, dû à la rotation des grains au cours de la déformation, donc en relation avec la structure cristalline du métal; le palier des courbes de traction s'observe d'ailleurs sur les autres métaux cubiques centrés. Dans ces conditions, le rôle des impuretés serait seulement d'augmenter la limite élastique, ce qui occasionne éventuellement une chute de tension, mais serait sans rapport avec l'amplitude de la déformation hétérogène.

(1) B. JAOUL et D. GONZALÈS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1932.

(2) B. JAOUL et D. GONZALÈS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 972.

(3) E. W. FELL, *J. Iron and Steel Inst.*, 132, 1935, p. 75.

(4) Nous avons obtenu, dans des conditions particulières de vitesse et de grosseur de grain, des paliers de 14 %.

(5) Les valeurs de taux de consolidation indiquées sur les figures 3 et 4 sont du même ordre que celles que nous avions obtenues par traction de monocristaux ([1]).

(6) J. WINLOCK, *J. Metal*, 5, 1953, p. 797.

(7) J. B. LEAN, J. PLATEAU et C. CRUSSARD, *Rev. Metall.*, 56, 1959, p. 427.

PHOTOÉLASTICITÉ. — *Mesure du coefficient de photoélasticité du germanium.* Note (*) de MM. **Charles Grandjean** et **François Desvignes**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Description d'un montage utilisé pour l'étude des propriétés optiques du silicium et du germanium. Mesure du coefficient de photoélasticité du germanium (0,28 ± 0,03) et du silicium (1,97 ± 0,05).

L'étude des propriétés optiques du germanium se heurte à une difficulté importante : le récepteur utilisé doit être sensible à la lumière infrarouge de longueur d'onde supérieure au seuil de ce matériau, soit 1,9 μ pour un

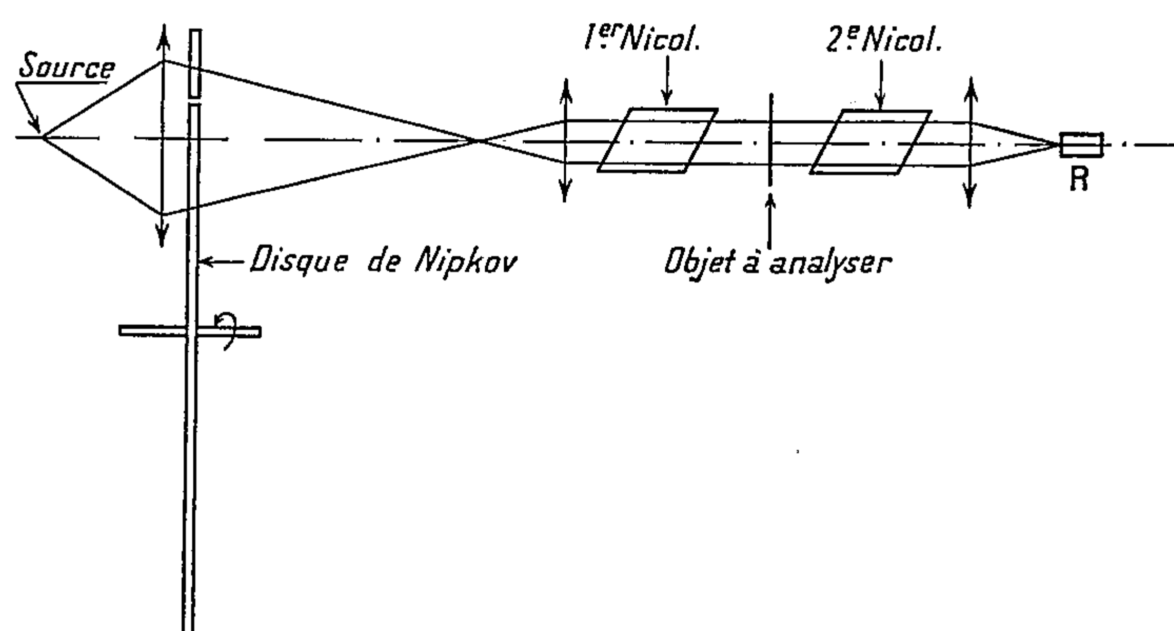



Fig. 1.

échantillon épais. Pour le silicium, ce seuil n'étant que 1,1 μ, il est possible d'utiliser un tube transformateur d'image (1) ou une chaîne de télévision équipée d'un vidicon infrarouge sensible jusqu'à 1,8 μ. Il n'existe rien de semblable pour le germanium. Nous avons étudié un appareillage à basse définition (32 lignes), dont la figure 1 donne le schéma de principe, qui permet d'examiner par transparence, en lumière polarisée, un échantillon épais de germanium (jusqu'à plusieurs centimètres d'épaisseur) ou, *a fortiori*, de silicium. L'analyse est effectuée par un disque de Nipkov percé de 32 trous en spirale et le récepteur R que nous avons adopté est une cellule au sulfure de plomb sensible jusqu'à 2,8 μ. Le signal fourni par cette cellule est amplifié afin de pouvoir moduler le wehnelt d'un oscillographe. Une synchronisation appropriée du balayage permet d'observer l'image de l'échantillon sur l'écran de cet oscillographe.

Outre les applications à l'étude des tensions internes dans les transistors, ce dispositif permet la mesure du coefficient de photoélasticité du silicium et du germanium. En ce qui concerne le silicium, la mesure a été faite par S. Prussin et A. Stevenson (2). En utilisant l'appareil que schématise la figure 2, on soumet un barreau de silicium à une flexion plane; la fibre

neutre n'est soumise à aucune tension, tandis que dans les fibres extérieures situées à la distance $b$ de la fibre neutre, s'exerce la tension :

$$N = \frac{3}{4}\frac{F(L-l)}{ab^2}, \tag{1}$$

où $a$ est l'épaisseur du barreau dans le sens $z$ de la propagation de la lumière (O$z$ perpendiculaire au plan de la figure 2), F/2 est la force qu'exerce

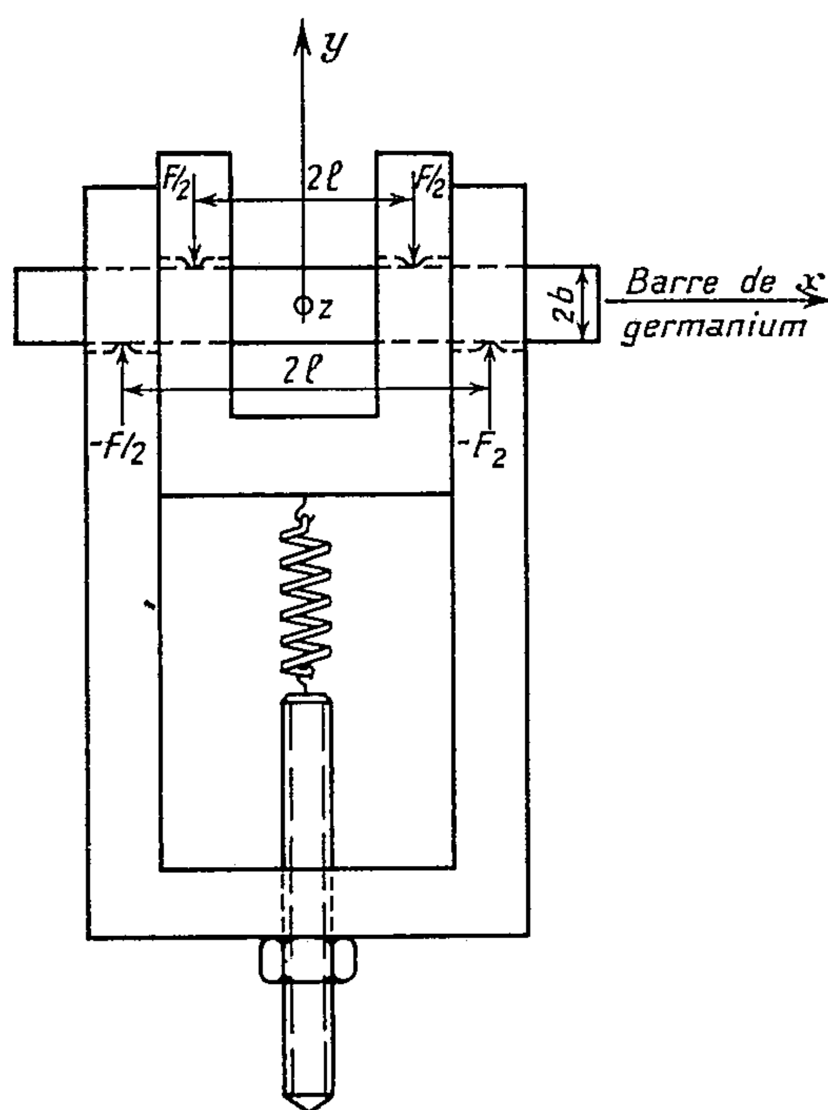



Fig. 2.

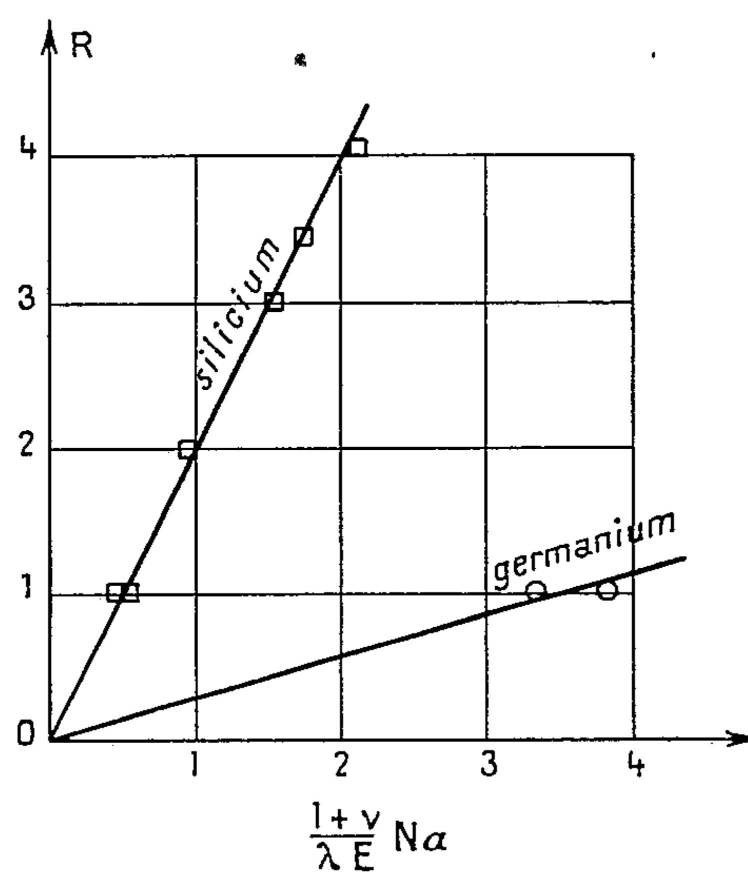



Fig. 3.

chacun des couteaux séparés respectivement par les distances 2L et 2$l$.

La variation d'indice est proportionnelle à la déformation

$$\delta n = k\left(\frac{\delta x}{x} - \frac{\delta y}{y}\right), \tag{2}$$

$k$ étant le coefficient de photoélasticité qu'on cherche à mesurer.

Le retard en longueurs d'onde dans les fibres extérieures est donné par

$$R = \frac{3}{4}\frac{k}{\lambda}\frac{1+\nu}{E}\frac{F(L-l)}{b^2} = \frac{k}{\lambda}\frac{1+\nu}{E}Na, \tag{3}$$

E étant le module d'Young et $\nu$ le module de Poisson. On peut calculer E et $\nu$ pour une orientation donnée à partir des constantes élastiques par un calcul tensoriel assez simple. On utilise, pour avoir une lumière à peu près monochromatique dans le cas du silicium, une cuve à eau qui coupe les longueurs d'onde supérieures à 1,3 μ.

La mesure de R, c'est-à-dire du nombre de franges, et de F, permet de

calculer $k$. Pour le silicium, on a trouvé

$$k = 1,97 \pm 0,05.$$

La valeur donnée dans [2] est $k = 2,0$. Il y a bon accord également avec la valeur trouvée par J. Hornstra et P. Penning [3].

Nous avons utilisé le même montage (*fig.* 1) pour le germanium avec, cette fois-ci, comme filtre passe-bas, une lame de plexiglass qui ne laisse pratiquement passer que les longueurs d'onde inférieures à 2,2 μ. On a trouvé

$$k = 0,28 \pm 0,03.$$

Ces résultats sont groupés sur la figure 3.

En augmentant F jusqu'à la rupture, on peut en déduire la résistance à la traction : on a trouvé pour deux monocristaux de germanium d'orientation [100] :

$$N_{max} = 700 \text{ à } 1100 \text{ kg/cm}^2.$$

Cette faible valeur de $k$ et cette limite de traction expliquent pourquoi on ne voit pratiquement pas les tensions dans un transistor au germanium par observation en lumière polarisée : pour une épaisseur $a$ de quelques centaines de microns, on atteint la traction de rupture avant que la lumière soit dépolarisée de façon appréciable; en effet, pour avoir un retard de $\lambda/2$, il faut, d'après la formule (3), une épaisseur d'environ 4 mm en prenant $N_{max} = 700$ kg/cm².

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) A. Besse et F. Desvignes, *Revue d'Optique*, 38, nº 7, 1959, p. 344-348.

(2) S. Prussin et A. Stevenson, *J. A. P.*, 30, nº 3, 1959, p. 452.

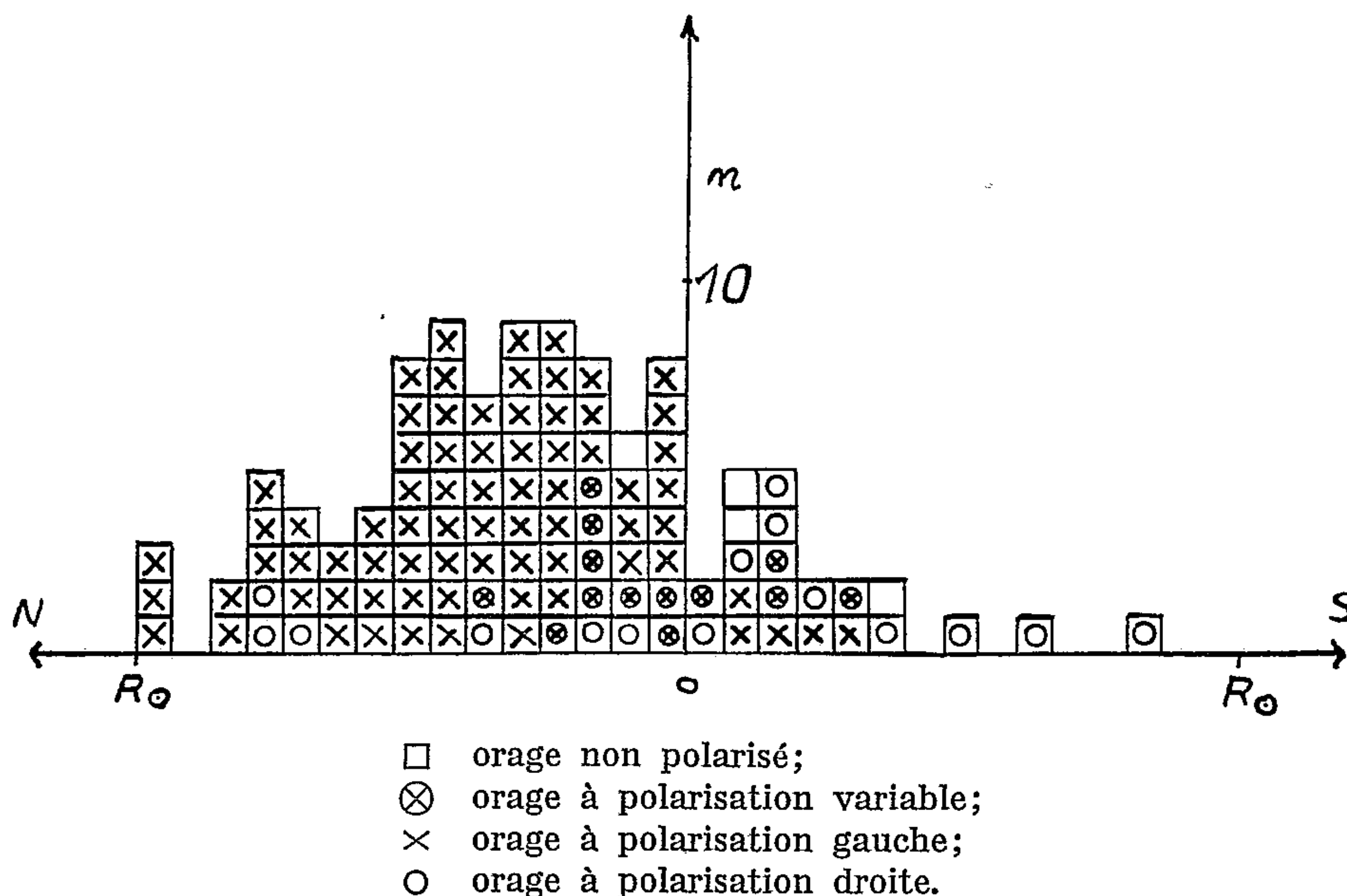
(3) J. Hornstra et P. Penning, *Philips Research Reports*, 14, 1959, p. 237-249.

(*Laboratoires d'Électronique et de Physique appliquées, Paris.*)

RADIOASTRONOMIE. — *Relation entre la position et le sens de polarisation des orages radioélectriques solaires.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Malinge**, présentée par M. André Danjon.

En comparant les positions des centres d'orages radioélectriques solaires et leur sens de polarisation, on montre que le rayonnement des orages a un sens de polarisation privilégié dans chaque hémisphère.

La branche Nord-Sud du grand interféromètre de Nançay ([1]) complète depuis mars 1959 les observations solaires effectuées avec la branche Est-Ouest ([2]). L'ensemble nous permet de déterminer les coordonnées horaires des centres d'orage radioélectriques sur 169 MHz chaque jour, pendant 45 minutes encadrant le midi vrai.




□ orage non polarisé;
⊗ orage à polarisation variable;
× orage à polarisation gauche;
○ orage à polarisation droite.

L'objet de cette Note est d'étudier le sens de polarisation du rayonnement de ces orages en fonction de leur position sur le disque solaire.

On sait que le rayonnement provenant des orages solaires est la plupart du temps fortement polarisé circulairement. Pour un même orage, le sens de polarisation reste généralement constant et il est très souvent le même pour le continuum et les sursauts de type I. Les centres d'orage sont généralement localisés au voisinage des grosses taches observées optiquement.

Les mesures de polarisation que nous avons utilisées ont été effectuées à la Station de Néra (Hollande) sur 200 MHz ([7]). Pour nous assurer que ces données sur la polarisation et nos mesures interférométriques intéressaient la même région active, nous avons comparé, dans la mesure du

possible, la position dans la direction Est-Ouest, pour un même jour, des centres radio observés sur 169 MHz avec celle des centres enregistrés sur 255 MHz ([7]) également par la Station de Néra. La plupart du temps la correspondance est bonne. Cependant nous avons éliminé quelques cas où les distances des sources d'émission sur les deux fréquences différaient de plus de 8 minutes d'arc.

Sur la figure 1, nous avons indiqué le sens de polarisation du continuum de chaque centre d'orage en fonction de la distance au diamètre horizontal du disque solaire porté en abscisse. Cette distance est déterminée avec une précision qui dépend principalement de la branche Nord-Sud. Elle varie entre 2 et 3 minutes d'arc.

On remarque que le diamètre horizontal divise le Soleil en deux régions pour chacune desquelles le rayonnement des centres d'orage a un sens privilégié. La majorité des orages polarisés à droite ([8]) se trouvent dans l'hémisphère nord et inversement la plupart des orages à polarisation gauche sont dans l'hémisphère sud. Les orages à polarisation variable se trouvent près de l'équateur. Plus exactement sur 85 orages situés dans l'hémisphère nord, 69 ont une polarisation gauche, 6 ont une polarisation droite, 9 une polarisation variable, 1 n'est pas polarisé. Pour 21 orages situés dans l'hémisphère sud, 9 ont une polarisation droite, 5 une polarisation gauche, 4 une polarisation variable, 3 ne sont pas polarisés.

Le nombre beaucoup plus important de centres localisés au Nord que celui des centres localisés au Sud est en accord avec la prépondérance de l'activité optique de l'hémisphère nord par rapport à celle de l'hémisphère sud pendant la période considérée.

Il est très probable que, dans quelques cas, plusieurs centres d'orages soient à rattacher à la même région optique, mais ces résultats ne reposent que sur les observations radioélectriques et sont indépendants des centres optiques auxquels on peut rattacher les centres radio. En fait il est souvent difficile de rattacher sans ambiguïté un centre radio à un centre optique parce que ceux-ci ne sont pas en général situés à la verticale des centres optiques.

Cependant en supposant que seules les taches les plus grosses sont capables de produire des régions radioémissives, on peut sans trop d'ambiguïté déterminer l'hémisphère de la tache optique reliée au centre d'orage. De cette façon, nous avons dans la plupart des cas relié les orages nord à des taches du même hémisphère et réciproquement.

Les orages dont le sens de polarisation est inverse de la normale peuvent être rattachés à sept taches distinctes. En utilisant des données du mont Wilson ([7]), nous avons pu constater que pour deux d'entre elles, la tache de queue avait une importance à peu près égale à la tache de tête.

Les 13 orages dont le sens de polarisation est variable sont liés à peu près également à des taches Nord et Sud.

Bien que la figure 1 indique que les orages à polarisation variable sont

situés au voisinage de l'équateur du Soleil, les taches qui leur sont rattachées ne sont pas spécialement de basse latitude. Mais nous avons constaté que huit d'entre eux correspondent à des jours où il existait à la fois deux centres radio dans la couronne.

Pour expliquer la polarisation des orages radioélectriques, il faut admettre l'existence d'un champ magnétique à l'altitude de la région où ils prennent naissance; le sens de polarisation est imposé par le sens du champ magnétique.

Des mesures de polarisation ont déjà été effectuées sur 97 MHz lors du précédent cycle d'activité solaire en 1950 par R. Payne-Scott et A. G. Little (6) : ils ont observé pour chaque hémisphère un sens de polarisation privilégié inverse de celui que nous trouvons. On pourrait penser à rattacher cette inversion du sens de polarisation des orages à l'inversion du champ magnétique général du Soleil. On sait que le sens de ce dernier s'est inversé en 1958 et il semble d'après les mesures de Thiessen (3) et Babcock (4), (5) que son sens soit resté le même entre 1947 et 1958.

Toutefois, il paraît plus vraisemblable de relier la polarisation des orages au champ magnétique des taches. On sait que la configuration du champ magnétique dans les centres d'activité est la même pour tous les centres d'activité d'un même hémisphère. La tache de tête plus étendue a le champ magnétique le plus intense, sa polarité est opposée dans les deux hémisphères et change à chaque cycle d'activité. On pourrait ainsi expliquer la polarisation des orages de bruit dans les deux hémisphères et son changement entre 1951 et 1959.

Si cette interprétation est correcte, nos résultats se trouvent confirmer ceux de R. Payne-Scott et A. G. Little (6). On peut noter que la polarisation du rayonnement des orages correspond à l'*onde ordinaire* de la théorie magnétoionique associée au champ magnétique de la tache de tête des groupes bipolaires.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) E. J. Blum, A. Boischot et M. Ginat, *Ann. d'Ap.*, 20, 1957, p. 155.

(2) A.-M. Malinge, E.-J. Blum, M. Ginat et M. Parise, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2009.

(3) G. Thiessen, *Nature*, 169, 1952, p. 147.

(4) H. W. Babcock et H. D. Babcock, *Ap. J.*, 121, 1955, p. 349.

(5) H. D. Babcock, *Ap. J.*, 130, 1959, p. 364.

(6) R. Payne-Scott et A. G. Little, *Austr. J.*, 4, 1951, p. 508.

(7) Les mesures de polarisation sur 200 MHz et les mesures interférométriques sur 255 MHz effectuées à Néra sont publiées dans *Solar Geophysical Data*. Les données sur les champs magnétiques des taches optiques nous ont été communiquées par H. D. Babcock (Mount Wilson).

(8) On rappelle que la définition des sens de polarisation d'une onde utilisée ici est la définition utilisée en radioélectricité qui est inverse de celle utilisée en optique.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Développement en série du potentiel cylindrique au voisinage de la limite d'une distribution volumique de charges et recherche d'une équation aux différences finies.* Note (*) de M. **Philippe Durand**, transmise par M. Gaston Dupouy.

A l'extérieur d'une distribution volumique de charges, limitée par une surface S (*fig.* 1), le potentiel obéit à l'équation de Laplace

$$[\partial_x^2 + \partial_y^2]\, V_e \equiv \Delta V_e = 0.$$

A l'intérieur de cette même distribution, il satisfait à l'équation de Poisson $\varepsilon_0 \Delta V_i = \rho$. Sur la surface S, les conditions aux limites s'écrivent [1]

$$V_i = V_e, \qquad \frac{dV_i}{dn} = \frac{dV_e}{dn}. \tag{1}$$

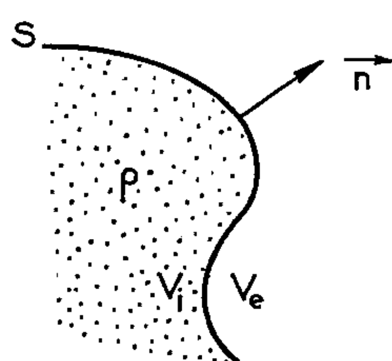


Fig. 1

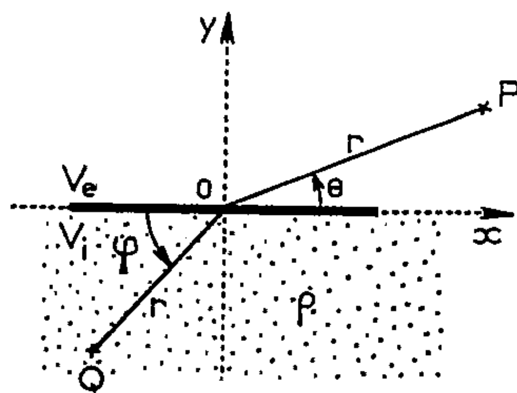


Fig. 2

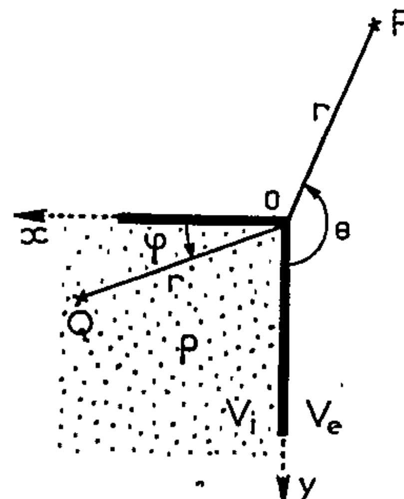


Fig. 3

Nous allons donner les développements en série du potentiel au voisinage d'un point O situé sur la surface S dans les deux cas particuliers importants d'une distribution volumique de charges limitée, soit par un plan (*fig.* 2), soit par un coin rectangulaire (*fig.* 3).

Dans le premier cas (*fig.* 2), de part et d'autre de la surface plane, le potentiel peut être régulièrement développé en série de Taylor autour du point O. Les développements, donnés jusqu'au quatrième ordre, peuvent être choisis du type

$$\left\{\begin{aligned} V_e &= V_0 + \sum_{n=1}^{4} r^n[a_n \cos(n\theta) + b_n \sin(n\theta)],\\ V_i &= V_0 + \sum_{n=1}^{4} r^n[a'_n \cos(n\varphi) + b'_n \sin(n\varphi)] + \sum_{i+j=2}^{4} q_{ij}\, x^i x^j. \end{aligned}\right. \tag{2}$$

Chaque terme du développement de $V_e$ obéit à l'équation de Laplace et l'on peut établir facilement les relations entre les coefficients $a_n$, $b_n$, $a'_n$, $b'_n$, $q_{ij}$ pour que le développement de $V_i$ satisfasse à l'équation de Poisson et aux conditions aux limites (1).

Dans le deuxième cas (*fig.* 3), au voisinage du point O situé sur l'arête du coin, les développements en série de Taylor du potentiel ne conviennent

pas car on ne pourrait satisfaire aux conditions aux limites (1). Mais on peut choisir des développements plus compliqués faisant intervenir des logarithmes, du type ([2])

$$
(3)\quad \left\{
\begin{aligned}
V_e &= V_0 + \sum_{n=1}^{4} r^n[a_n \cos(n\theta) + b_n \sin(n\theta)] + \sum_{n=1}^{4} c_n r^n[\theta \cos(n\theta) + \operatorname{Log} r \sin(n\theta)] \\
&\quad + \sum_{n=1}^{4} d_n r^n[\theta \sin(n\theta) - \operatorname{Log} r \cos(n\theta)], \\
V_i &= V_0 + \sum_{n=1}^{4} r^n[a'_n \cos(n\varphi) + b'_n \sin(n\varphi)] + \sum_{n=1}^{4} c'_n r^n[\varphi \cos(n\varphi) + \operatorname{Log} r \sin(n\varphi)] \\
&\quad + \sum_{n=1}^{4} d'_n r^n[\varphi \sin(n\varphi) - \operatorname{Log} r \cos(n\varphi)] + \sum_{i+j=2}^{4} q_{ij} x^i x^j.
\end{aligned}
\right.
$$

En écrivant que le potentiel satisfait aux conditions (1) sur les deux demi-plans OA et OB qui délimitent le coin, on détermine les coefficients $c_n$, $d_n$, $a'_n$, $b'_n$, $c'_n$, $d'_n$, $q_{ij}$ en fonction des $a_n$, $b_n$, de $f = -(\rho/\varepsilon_0)$ et de ses dérivées au point O. Le calcul donne

$$
(4)\quad \left\{
\begin{aligned}
& c_2 = -\frac{4\pi}{f}, \qquad c_3 = -\frac{f'_y}{12\pi}, \qquad c_4 = \frac{f''_{x^2} - f''_{y^2}}{48}; \\
& d_2 = 0, \qquad d_3 = \frac{f'_x}{12\pi}, \qquad d_4 = \frac{f''_{xy}}{48\pi}; \\
& c'_2 = \frac{f}{4\pi}, \qquad c'_3 = \frac{f'_x}{12\pi}, \qquad c'_4 = \frac{f''_{x^2} - f''_{xy}}{48\pi}; \\
& d'_2 = 0, \qquad d'_3 = \frac{f'_y}{12\pi}, \qquad d'_4 = \frac{f''_{xy}}{48\pi}; \\
& q_{20} = q_{02} = \frac{4}{f}, \qquad q_{11} = 0, \qquad q_{30} = \frac{f'_x}{6}, \qquad q_{21} = q_{12} = 0, \qquad q_{03} = \frac{f'_y}{6}; \\
& q_{40} = \frac{f''_{x^2}}{24}, \qquad q_{31} = q_{13} = \frac{f''_{xy}}{12}, \qquad q_{22} = 0, \qquad q_{04} = \frac{f''_{y^2}}{24}; \\
& a'_1 = -b_1, \qquad a'_2 = \frac{f}{8} - a_2, \qquad a'_3 = b_3 - \frac{f'_x}{24}, \qquad a'_4 = a_4 - \frac{1}{96}(f''_{x^2} + 3f''_{y^2}); \\
& b'_1 = a_1, \qquad b'_2 = -b_2, \qquad b'_3 = -\left(a_3 - \frac{3f'_y}{24}\right), \qquad b'_4 = b_4 + \frac{f''_{xy}}{48}.
\end{aligned}
\right.
$$

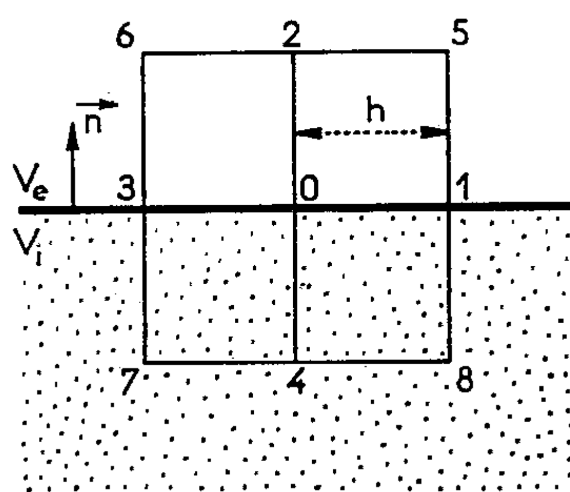



Fig. 4

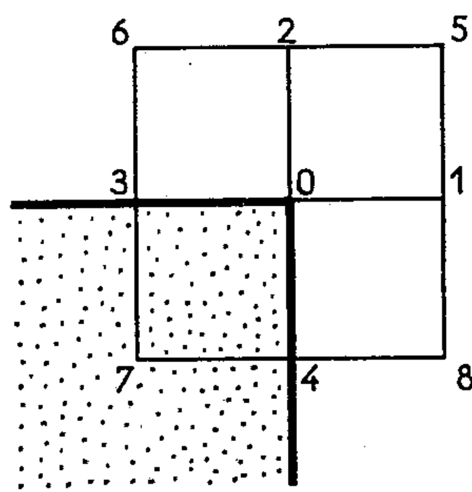



Fig. 5

Les développements (2) et (3) permettent de déterminer les équations aux différences finies valables à la limite des deux distributions volumiques de charges considérées.

1. *Distribution volumique limitée par un plan* (*fig.* 4). — A l'approximation du quatrième ordre, les dérivées normales $dV_i/dn$ et $dV_e/dn$ font intervenir chacune quatre points au voisinage du point O :

$$(5)\qquad -6h\frac{dV_i}{dn}=4V_4+2[V_1+V_3]+V_7+V_8-10V_0-3h^2f+hf'_y-\frac{h}{4}\Delta f,$$

$$(6)\qquad 6h\frac{dV_e}{dn}=4V_2+2[V_1+V_3]+V_5+V_6-10V_0.$$

En tenant compte de (1), l'addition des formules (5) et (6) donne l'équation aux différences finies

$$(7)\qquad 20V_0=4[V_1+V_2+V_3+V_4]+V_5+V_6+V_7+V_8-3h^2f+h^3f'_y-\frac{h}{4}\Delta f.$$

A l'approximation du second ordre, on trouve dans les mêmes conditions une formule diagonale et une formule normale

$$4V_0=V_1+V_2+V_3+V_4+\frac{\rho_0h^2}{2\varepsilon_0};\qquad 4V_0=V_5+V_6+V_7+V_8+\frac{\rho_0h^2}{\varepsilon_0}.$$

2. *Distribution volumique limitée par un coin rectangulaire* (*fig.* 5). — A l'approximation du quatrième ordre, on écrit (3) pour les huit points voisins de O et l'on obtient la formule

$$(8)\qquad \begin{aligned}20V_0={}&4[V_1+V_2+V_3+V_4]+V_5+V_6+V_7+V_8\\&-\frac{3}{2}h^2f-\frac{h^3}{2}(f'_x+f'_y)-\frac{h^4}{8}\Delta f+\frac{h^4}{6}f''_{xy}.\end{aligned}$$

A l'approximation du second ordre, on trouve les deux expressions

$$4V_0=V_1+V_2+V_3+V_4+\frac{\rho_0h^2}{4\varepsilon_0};\qquad 4V_0=V_5+V_6+V_7+V_8+\frac{\rho_0h^2}{2\varepsilon_0}.$$

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) *Voir* É. DURAND, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson et Cie, Paris, 1953, p. 36.

(2) On reconnaît dans ces développements, les parties réelles et imaginaires de $z\,\mathrm{Log}\,z^n$, avec $z=x+iy$.

RELATIVITÉ. — *Sur le champ électromagnétique singulier dans une théorie du type Born-Infeld.* Note de MM. **Hugo Kremer** et **S. Kichenassamy**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie le cas singulier dans une théorie du type Born-Infeld utilisant un lagrangien général $\mathcal{L} = \sqrt{-\gamma}\, L$ avec $L = L(F, G)$.

1. Dans une Note récente, l'un de nous a montré que la théorie de Born-Infeld conduit, dans le cas singulier, aux mêmes résultats que la théorie de Maxwell (¹). Nous nous proposons de reprendre ici l'étude de ce problème dans le cas d'une fonction d'action plus générale.

L'espace-temps $V_4$ étant muni de la métrique

$$ds^2 = \gamma_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta \tag{1.1}$$

représentons l'induction magnétique $\vec{B}$ et le champ électrique $\vec{E}$ par la 2-forme $\varphi$ :

$$\varphi = \frac{1}{2} \varphi_{\alpha\beta}\, dx^\alpha \wedge dx^\beta. \tag{1.2}$$

Appliquons un principe d'action stationnaire à la densité scalaire :

$$\mathcal{L} = \sqrt{-\gamma}\, L, \tag{1.3}$$

où L est fonction des seuls invariants F et G :

$$\begin{cases} F = \dfrac{1}{2} \varphi_{\mu\nu} \varphi^{\underline{\mu}\underline{\nu}}, & G = \dfrac{1}{4} \varphi_{\mu\nu} \overset{*}{\varphi}{}^{\mu\nu}, \\ \varphi^{\underline{\mu}\underline{\nu}} = \gamma^{\mu\rho}\gamma^{\nu\sigma}\varphi_{\rho\sigma}, & \overset{*}{\varphi}{}^{\mu\nu} = \dfrac{1}{2} \eta^{\mu\nu\rho\sigma} \varphi_{\rho\sigma}. \end{cases} \tag{1.4}$$

Le champ magnétique $\vec{H}$ et l'induction électrique $\vec{D}$ sont donnés par

$$\psi^{\mu\nu} = \frac{\partial L}{\partial \varphi_{\mu\nu}} = 2 \frac{\partial L}{\partial F} \varphi^{\underline{\mu}\underline{\nu}} + \frac{\partial L}{\partial G} \overset{*}{\varphi}{}^{\mu\nu} = L_F \varphi^{\underline{\mu}\underline{\nu}} + L_G \overset{*}{\varphi}{}^{\mu\nu}. \tag{1.5}$$

Le premier groupe des équations du champ déduit du principe d'action est

$$\nabla_\rho (\sqrt{-\gamma}\, \psi^{\mu\rho}) = 0 \tag{1.6}$$

tandis que l'autre groupe est fourni en exprimant que la 2-forme $\varphi$ est fermée :

$$\nabla_\gamma \varphi_{\alpha\beta} + \nabla_\alpha \varphi_{\beta\gamma} + \nabla_\beta \varphi_{\gamma\alpha} = 0. \tag{1.7}$$

Le tenseur d'impulsion-énergie de la théorie est

$$T_\alpha{}^\beta = L\, \delta_\alpha{}^\beta - \varphi_{\alpha\sigma} \psi^{\beta\sigma}. \tag{1.8}$$

Compte tenu de

$$\varphi_{\alpha\sigma} \overset{*}{\varphi}{}^{\beta\sigma} = G\, \delta_\alpha{}^\beta, \tag{1.9}$$

le tenseur (1.8) s'écrit

(1.10) $$T_\alpha{}^\beta = (L - L_G G)\,\delta_\alpha^\beta - L_F \varphi_{\alpha\sigma}\varphi^{\beta\sigma}.$$

2. Le tenseur d'impulsion-énergie (1.10) se réduit à la forme canonique

(2.1) $$T_\alpha{}^\beta = \begin{vmatrix} (L - L_G G) - L_F(B_y^2 - E_x^2) & & & \\ & (L - L_G G) - L_F(B_x^2 - E_y^2) & & \\ & & (L - L_G G) - L_F(B_y^2 + B_x^2) & L_F(E_x B_y - B_x E_y) \\ & & - L_F(E_x B_y - B_x E_y) & (L - L_G G) + L_F(E_x^2 + E_y^2) \end{vmatrix}$$

lorsqu'on rapporte le champ électromagnétique à un repère simple dont les vecteurs de base $\vec{e}_1$ et $\vec{e}_2$ sont situés dans le plan $(\vec{B}, \vec{E})$ et sont vecteurs propres de la matrice $\begin{pmatrix} T_1^1 & T_1^2 \\ T_2^1 & T_2^2 \end{pmatrix}$, c'est-à-dire tel que

(2.2) $$B_x B_y + E_x E_y = 0.$$

Les valeurs propres $s$ de $T_\alpha{}^\beta$ déterminées par

(2.3) $$\text{dét}\,|T_\alpha{}^\beta - s\,\delta_\alpha^\beta| = 0$$

sont

(2.4) $$s_1,\quad s_2 = L - L_G G - \frac{L_F}{2}\left(F \mp \sqrt{F^2 + 4G^2}\right).$$

Deux cas sont à distinguer :

1° $F^2 + 4G^2 \neq 0$. Le tenseur d'impulsion-énergie admet, dans cette théorie, quatre valeurs propres distinctes deux à deux égales $(s_1, s_1, s_2, s_2)$. On dira que le champ électromagnétique est dans ce cas *régulier*.

2° $F^2 + 4G^2 = 0$; par suite $F = 0$, $G = 0$. On obtient alors quatre valeurs propres toutes égales à L.

Dans ce cas que nous appellerons *singulier*, il faut envisager deux hypothèses :

*a.* L'hypothèse où

(2.5) $$L = 0$$

en même temps que F et G. Le tenseur d'impulsion-énergie de notre théorie se réduit alors à celui de la théorie de Born-Infeld ou à celui de la théorie de Maxwell :

(2.6) $$T_\alpha{}^\beta = \begin{vmatrix} 0 & & & \\ & 0 & & \\ & & - L_F \Lambda^2 & + \varepsilon L_F \Lambda^2 \\ & & - \varepsilon L_F \Lambda^2 & L_F \Lambda^2 \end{vmatrix},$$

avec

(2.7) $$\Lambda^2 = B_x^2 + E_x^2 = B_y^2 + E_y^2, \qquad \varepsilon = \pm 1.$$

Notre théorie coïncide donc exactement avec la théorie de Maxwell sous l'hypothèse (2.5).

*b*. L'hypothèse où

(2.8) $$L \neq 0$$

lorsque les invariants F et G sont nuls. La racine propre étant égale à L, on voit qu'il existe ici encore un vecteur propre $\vec{l}$ isotrope tel que

(2.9) $$\vec{l} = \vec{e}_3 + \vec{e}_4.$$

On voit, d'autre part, en utilisant

(1.10) $$T_\alpha{}^\beta = (L - L_G G)\,\delta_\alpha{}^\beta - L_F \varphi_{\alpha\sigma}\varphi^{\beta\sigma},$$

(2.10) $$\varphi_{\alpha\sigma}\varphi^{\beta\sigma} - \overset{*}{\varphi}_{\alpha\sigma}\overset{*}{\varphi}{}^{\beta\sigma} = F\,\delta_\alpha{}^\beta$$

que le vecteur $\vec{l}$ satisfait également

(2.11) $$\varphi_{\alpha\beta}\, l^\beta = 0,$$

(2.12) $$\overset{*}{\varphi}_{\alpha\beta}\, l^\beta = 0.$$

Il en résulte que même dans le cas général où $L \neq 0$ lorsque F et G sont nuls, notre théorie reste définie par une 2-*forme singulière* au sens de A. Lichnerowicz.

Il semble donc que toutes les théories déduites de la fonction d'action (1.3) admettent un cas singulier déterminé par une 2-forme singulière sous la seule condition que $L_F$ soit différent de zéro.

L'étude algébrique de la 2-forme $\varphi$ et la forme (1.10) du tenseur d'impulsion-énergie permettraient d'ailleurs de prévoir ce résultat.

(1) S. Kichenassamy, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3690.

RELATIVITÉ. — *Sur les équations du mouvement en relativité générale.* Note de M. **Pham Tan Hoang**, présentée par M. Louis de Broglie.

Approximation de l'équation des géodésiques. Application au problème du mouvement des masses ponctuelles.

1. La métrique d'univers de type hyperbolique normal

$$ds^2 = g_{\alpha\beta}(x^\lambda)\, dx^\alpha\, dx^\beta \quad (^1),$$

définie sur l'espace-temps $V_4$ de la relativité générale, vérifie les équations d'Einstein :

$$S_{\alpha\beta} = \chi T_{\alpha\beta}, \tag{1.1}$$

où $S_{\alpha\beta} = R_{\alpha\beta} - (1/2)\, g_{\alpha\beta}\, R$, $R_{\alpha\beta}$ étant le tenseur de Ricci de la variété riemannienne $V_4$, $T_{\alpha\beta}$ désigne le tenseur d'impulsion-énergie.

Les équations (1.1) et le caractère conservatif de $S_{\alpha\beta}$ entraînent pour le tenseur $T_{\alpha\beta}$ les conditions de conservation $\nabla_\beta T^\beta_\alpha = 0$ ($\nabla_\beta$, opérateur de dérivation covariante dans $V_4$). Appliquées au cas du schéma matière pure, $T_{\alpha\beta} = \rho u_\alpha u_\beta (u^\alpha = dx^\alpha/ds)$, ces conditions fournissent l'équation de continuité du milieu, et elles montrent que les lignes de courant, définies comme trajectoires du vecteur vitesse unitaire $u^\alpha$, sont géodésiques de la variété riemannienne.

Si l'on considère des masses ponctuelles, représentées par des mesures de Dirac, les lignes de courant associées à ce schéma énergétique se réduisent aux trajectoires d'univers des différentes masses. Ces trajectoires sont donc géodésiques de la métrique $ds^2$ et leurs équations s'écrivent

$$\frac{du^\alpha}{ds} + \Gamma^\alpha_{\lambda\mu} u^\lambda u^\mu = 0. \tag{1.2}$$

Ce sont les équations rigoureuses du mouvement. Elles sont équivalentes aux suivantes :

$$\frac{dv^i}{dt} + \left(\Gamma^i_{\lambda\mu} - \frac{v^i}{c}\Gamma^0_{\lambda\mu}\right) v^\lambda v^\mu = 0, \qquad v^i = \frac{dx^i}{dt}, \qquad v^0 = c, \tag{1.3 a}$$

$$\frac{du^0}{ds} + \Gamma^0_{\lambda\mu} u^\lambda u^\mu = 0. \tag{1.3 b}$$

Nous allons en faire l'approximation dans l'hypothèse où le champ et les vitesses sont faibles.

2. Nous allons déterminer une solution approchée des équations (1.1), où le second membre $T_{\alpha\beta}$ a par hypothèse la forme

$$T_{\alpha\beta} = \sum \overset{p}{m}\, \delta_{(\overset{p}{\xi})} \overset{p}{u}_\alpha \overset{p}{u}_\beta, \tag{2.1}$$

$\overset{p}{\xi} = \overset{p}{\xi}(t)$ est la position occupée par la $p^{\text{ième}}$ particule dans l'espace à l'instant $t$, l'indice $p$ varie de 1 à N; N, nombre de particules.

La masse de la $p^{\text{ième}}$ particule sera définie, suivant Mme F. Hennequin, par $\overset{p}{M} = \overset{p}{m}\overset{p}{u}^0 \sqrt{-g}$. D'après l'équation de continuité, elle vérifie $d\overset{p}{M}/dt = 0$, c'est-à-dire qu'elle est indépendante du temps.

Prenons la densité tensorielle $\mathfrak{g}^{\alpha\beta} = \sqrt{-g}\, g^{\alpha\beta}$ comme inconnue et supposons que, relativement à un système de coordonnées quasi galiléennes et isothermes, les $\mathfrak{g}^{\alpha\beta}$ admettent les développements limités suivants, selon les puissances de $c^{-2}$ :

$$(2.2)\qquad \begin{cases} \mathfrak{g}^{00} = 1 + 4\,U^{00} c^{-2} + 4\,V^{00} c^{-4} + O(c^{-6}), \\ \mathfrak{g}^{0i} = 4\,U^{0i} c^{-3} + 4\,V^{0i} c^{-5} + O(c^{-7}), \\ \mathfrak{g}^{ij} = -\delta^i_j + 4\,U^{ij} c^{-2} + 4\,V^{ij} c^{-4} + O(c^{-6}). \end{cases}$$

Calculons les coefficients de ces développements, ou plus exactement, les quantités $U^{\alpha\beta}$ et la somme $V^{\alpha\alpha} = V^{00} + \Sigma V^{ii}$, qui, seules, interviendront dans les équations du mouvement à la seconde approximation.

Soit G la constante d'attraction universelle, à laquelle le facteur $\chi$ est lié par $\chi c^2 = 8\pi G$. Appelons $\overset{p}{U}$ la solution de l'équation $\Delta U = -4\pi G\overset{p}{M}\,\delta_{(\overset{p}{\xi})}$, il vient après calcul :

$$(2.3)\qquad U^{00} = \sum \overset{p}{U}, \qquad U^{0i} = \sum \overset{p}{U}\,\overset{p}{v}{}^i, \qquad U^{ij} = 0,$$

$$(2.4)\qquad \begin{cases} V^{\alpha\alpha} = \dfrac{1}{2}\sum \partial_{\underset{1}{0}\underset{1}{0}} G\overset{p}{M}\,\overset{p}{r} + 2\,(U^{00})^2 + \sum \overset{p}{U}\left[\dfrac{3}{2}\overset{p}{v}{}^2 - U^{00}(p)\right], \\ \text{où} \\ \qquad \partial_{\underset{1}{0}} = c\,\partial_0, \qquad \overset{p}{r} = \left[\sum_i \left(x^i - \overset{p}{\xi}{}^i\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}, \end{cases}$$

$U^{00}(p)$ désigne la valeur de $U^{00}$ au point $\overset{p}{\xi}$.

$\overset{p}{U}$ est égal à $G\overset{p}{M}/\overset{p}{r}$ à l'extérieur de toute surface fermée contenant $\overset{p}{\xi}$. Au point $\overset{p}{\xi}$ lui-même, $\overset{p}{U}$ et ses dérivées premières prennent la valeur zéro d'après un résultat classique de la théorie du potentiel.

3. Développons les symboles de Christoffel et portons les valeurs de $U^{00}$, $U^{0i}$, $V^{\alpha\alpha}$ dans (1.3 *a*). Nous obtenons, sans calcul fastidieux d'intégrales multiples, l'équation suivante qui définit le mouvement de la $p^{\text{ième}}$ particule :

$$(3.1)\qquad \frac{d\overset{p}{v}{}^i}{dt} - \partial_i U^{00}(p) = \frac{1}{c^2}\Bigg[\overset{p}{v}{}^2\,\partial_i U^{00}(p) - 4\,\overset{p}{v}{}^m\,\partial_i U^{0m}(p) + \sum_k \left(\frac{3}{2}\overset{k}{v}{}^2 - U^{00}(k)\right)\partial_i \overset{k}{U}(p) - 4\,U^{00}(p)\,\partial_i U^{00}(p) + 4\,\partial_{\underset{1}{0}} U^{0i}(p) + 4\,\overset{p}{v}{}^m\,\partial_m U^{0i}(p) - 3\,\overset{p}{v}{}^i\,\partial_{\underset{1}{0}} U^{00}(p) - 4\,\overset{p}{v}{}^i\,\overset{p}{v}{}^m\,\partial_m U^{00}(p) + \frac{1}{2}\sum_k G\overset{k}{M}\,\partial_{i\underset{1}{0}\underset{1}{0}}\overset{k}{r}(p)\Bigg] + O\left(\frac{1}{c^4}\right).$$

S'il y a deux particules, nous simplifierons les notations en posant $\overset{a}{\xi}{}^i = a^i$, $\overset{b}{\xi}{}^i = b^i$ ; $\overset{a}{v}{}^i = \dot{a}^i$, $\overset{b}{v}{}^i = \dot{b}^i$ et $r = \overset{b}{r}(a) = \overset{a}{r}(b)$. L'équation précédente nous donne le résultat classique concernant le problème des deux corps :

$$(3.2)\quad \ddot{a}^i - G\overset{b}{M}\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial a^i} = \frac{1}{c^2} G\overset{b}{M}\left\{\left(\dot{a}^2 + \frac{3}{2}\dot{b}^2 - 4\dot{a}^s\dot{b}^s - 4\frac{G\overset{b}{M}}{r} - 5\frac{G\overset{a}{M}}{r}\right)\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial a^i} + \left[4\dot{a}^s(\dot{b}^i - \dot{a}^i) + 3\dot{b}^s\dot{a}^i - 4\dot{b}^s\dot{b}^i\right]\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial a^s} + \frac{1}{2}\frac{\partial^3 r}{\partial a^r\,\partial a^s\,\partial a^i}\dot{b}^r\dot{b}^s\right\} + O\left(\frac{1}{c^4}\right).$$

(1) Les indices grecs $\alpha$, $\beta$, ..., variant de 0 à 3, les indices latins $i$, $j$, ..., de 1 à 3. La coordonnée $x^0$ joue le rôle de variable temporelle, $x^0 = ct$, $c$ est la vitesse de la lumière dans le vide.

(2) A. Einstein, L. Infeld et B. Hoffmann, *Ann. Math.*, 39, 1938, p. 65-100.

(3) L. Infeld, *Acta Phys. Polonica*, 10, 1954, p. 187-204.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Étude des premiers termes du développement en série d'une fonction totalement symétrique d'un moment angulaire dans un problème à symétrie tétraédrique.* Note (*) de M. **Jacques Moret-Bailly**, présentée par M. Louis de Broglie.

Soient $Ox$, $Oy$, $Oz$ les axes des rotations impropres d'ordre 4 et soit F un opérateur invariant dans les opérations du groupe $\mathcal{T}_d$; nous supposerons que F dépend d'un seul opérateur moment angulaire $\mathbf{J}$ et d'opérateurs invariants dans les opérations du groupe des rotations. En tenant compte des symétries du groupe $\mathcal{T}_d$ (1), le développement de F en fonction des composantes $J_x$, $J_y$ et $J_z$ du moment angulaire $\mathbf{J}$ s'écrit

$$\begin{aligned}F = \alpha &+ \beta(J_x^2 + J_y^2 + J_z^2) + \xi(J_x^4 + J_y^4 + J_z^4)\\ &+ \mu(J_x^2J_y^2 + J_y^2J_x^2 + J_y^2J_z^2 + J_z^2J_y^2 + J_z^2J_x^2 + J_x^2J_z^2)\\ &+ \tau[(J_xJ_y)^2 + (J_yJ_x)^2 + (J_yJ_z)^2 + (J_zJ_y)^2 + (J_zJ_x)^2 + (J_xJ_z)^2]\\ &+ \nu(J_xJ_y^2J_x + J_yJ_x^2J_y + J_yJ_z^2J_y + J_zJ_y^2J_z + J_zJ_x^2J_z + J_xJ_z^2J_x) + \ldots,\end{aligned}$$

où $\alpha$, $\beta$, $\xi$, $\mu$, $\tau$ et $\nu$ sont des opérateurs radiaux; ces opérateurs ne sont pas indépendants car $J_x$, $J_y$ et $J_z$ sont liés par des relations du type $J_x J_y - J_y J_x = i\hbar J_z$, et nous poserons $\nu \equiv 0$.

Le développement précédent peut s'exprimer en fonction des tenseurs irréductibles de composantes (2) :

$$U_0^{(0)} = \frac{1}{2}(J_x^2 + J_y^2 + J_z^2)$$

$$\begin{aligned}V_0^{(4)} = \frac{3}{16}\sqrt{\frac{5}{14}}[8J_z^4 &+ 3(J_x^4 + J_y^4) - 4J_z^2(J_x^2 + J_y^2)\\ &- 4(J_x^2 + J_y^2)J_z^2 - 4\{(J_zJ_x)^2 + (J_zJ_y)^2 + (J_xJ_z)^2 + (J_yJ_z)^2\}\\ &- 4(J_zJ_x^2J_z + J_zJ_y^2J_z + J_xJ_z^2J_x + J_yJ_z^2J_y)\\ &+ (J_xJ_y)^2 + (J_yJ_x)^2 + J_xJ_y^2J_x + J_yJ_x^2J_y + J_x^2J_y^2 + J_y^2J_x^2],\end{aligned}$$

$$V_{\pm 4}^{(4)} = \frac{15}{32}[J_x \pm iJ_y]^4,$$

il vient

$$\begin{aligned}F = \alpha &+ \left[2\beta - \frac{2\hbar^2}{5}(\xi - \mu + 4\tau)\right]U_0^{(0)}\\ &+ \frac{4}{5}(3\xi + 2\mu + 2\tau)[\mathbf{U}^{(0)}\mathbf{X}\mathbf{U}^{(0)}]_0^{(0)}\\ &+ \frac{4}{15}(\xi - \mu - \tau)\left[\sqrt{\frac{14}{5}}V_0^{(4)} + V_4^{(4)} + V_{-4}^{(4)}\right] + \ldots.\end{aligned}$$

Les éléments matriciels des tenseurs irréductibles, dans une représentation qui diagonalise $\mathbf{J}^2$ et $J_z$ sont donnés par le théorème de Wigner Eckart

$$(\gamma', j', m' | T_q^{(k)} | \gamma, j, m) = (-1)^{j'-m'}\begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix}(\gamma', j' \| \mathbf{T}^{(k)} \| \gamma, j),$$

où $T_q^{(k)}$ est une des composantes $U_0^{(0)}$, $V_0^{(4)}$ ou $V_{\pm 4}^{(4)}$ qui interviennent dans F, et où les autres notations sont celles de A. R. Edmonds.

Pour diagonaliser partiellement F, nous avons avantage à utiliser au lieu des fonctions $\psi(\gamma, j, m)$ de nouvelles fonctions $\psi(\gamma, j, p)$ qui constituent des bases de représentations irréductibles du groupe $\mathcal{J}_d$; nous faisons subir aux fonctions de base correspondant à une valeur de $j$ donnée une transformation orthogonale définie par des éléments matriciels $G_{m,p}^{(j)}$ (3); avec ces nouvelles fonctions, l'élément matriciel de $T_q^{(k)}$ s'écrit :

$$(\gamma' j', p' \,|\, T_q^{(k)} \,|\, \gamma, j, p) = \sum_{m, m'} G_{m',p'}^{(j')}(\gamma', j', m') \,|\, T_q^{(k)} \,|\, \gamma, j, m)\,(G^{-1})_{p,m}^{(j)}.$$

Or les nombres quantiques $m$ et $m'$ n'interviennent pas dans l'élément matriciel réduit $(\gamma', j' \,\|\, \mathbf{T}^{(k)} \,\|\, \gamma, j)$ : il suffit donc pour obtenir l'élément matriciel transformé d'appliquer le théorème de Wigner-Eckart en remplaçant le symbole 3 $j$ par un nouveau symbole ayant pour valeur

$$\sum_{m, m'} G_{m',p'}^{(j')} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} (G^{-1})_{p,m}^{(j)}.$$

Pour obtenir les éléments matriciels des tenseurs d'ordre 4 qui interviennent dans F, nous calculerons

$$\sum_{m, m'} G_{m',p'}^{(j')} \left\{ (-1)^{j'-m'} \left[ \sqrt{\frac{14}{5}} \begin{pmatrix} j' & 4 & j \\ -m' & 0 & m \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} j' & 4 & j \\ -m' & 4 & m \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} j' & 4 & j \\ -m' & -4 & m \end{pmatrix} \right] \right\} (G^{-1})_{p,m}^{(j)}.$$

Ces symboles peuvent être calculés une fois pour toutes.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) E. Wilson, J. C. Decius et P. C. Cross, *Molecular vibrations*, Mc Graw Hill, London, 1955.

(2) A. R. Edmonds, *Angular momentum in quantum Mechanics*, Princeton University Press, Princeton, 1957.

(3) Cette transformation est donnée jusqu'à $j = 10$ par H. A. Jahn (*Proc. Roy. Soc.*, A 168, 1938, p. 469); elle peut être effectuée dans le cas général en utilisant après normalisation les combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques calculées selon la méthode que nous avons proposée dans une Note antérieure (*Comptes rendus*, 250, 1960, p. 990).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Applications de la méthode des processus quasi réels.* Note (*) de M. **Paul Kessler**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous exposons deux nouvelles applications de la méthode des processus quasi réels, ayant trait l'une au rayonnement de freinage interne dans la désintégration du méson $\mu$, l'autre à la création de paires dans le champ des noyaux à haute énergie.

Dans des Notes précédentes ([1]), nous avons défini la méthode des processus quasi réels en électrodynamique quantique. Nous en donnons ci-après deux nouvelles applications.

1. *Rapport de branchement entre les réactions* $\mu \to e + \nu + \bar{\nu} + \gamma$ *et* $\mu \to e + \nu + \bar{\nu}$. — Nous avons à comparer les probabilités respectives associées aux deux diagrammes de la figure 1, où B représente le processus courant de désintégration du méson $\mu$, et A la partie essentielle du processus appelé « rayonnement de freinage interne ». (Nous nous plaçons dans le système où le méson $\mu$ est au repos.)

Soit E l'énergie et $m$ la masse de l'électron. Son énergie maximale est

$$W \simeq \frac{1}{2} m_\mu \cong 100\,m$$

Le spectre correspondant au processus B est donné par la formule de Michel ([2]) :

$$f(E)\,dE = \frac{4E^2}{3W^4}[9(W-E) + 2\rho(4E-3W)]\,dE,$$

où $\rho$ est un paramètre compris entre 0 et 1.

L'expression ci-dessus indique une prépondérance de la région où $E \gg m$, ce qui permet d'appliquer notre méthode.

Le spectre total $\int f(E)dE$ étant normalisé à l'unité, le rapport de branchement $\delta = \sigma_A/\sigma_B$ est donné par

$$\delta = \int_{E_{min}}^{W} f(E)\,dE \int_{k_{min}}^{k_{max}} P(k)\,dk,$$

où P($k$) est défini par notre formule

$$P(k)\,dk = \frac{2\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{E}{m}\varphi_{max} - \frac{1}{2}\right)\frac{dk}{k}\left(1 - \frac{k}{E} + \frac{k^2}{2E^2}\right).$$

Si l'on attribue à $k_{min}$ une valeur de l'ordre de quelques masses électroniques, on a (avec $k_{max} \approx E$, $\varphi_{max} \approx 1$) :

$$\int_{k_{min}}^{E} P(k)\,dk \simeq \frac{2\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{E}{m} - \frac{1}{2}\right)\left(\ln\frac{E}{k_{min}} - \frac{3}{4}\right).$$

Posons maintenant $x = E/W$; $l = \ln k_{\min}/m$, et notons que $\ln W/m \simeq 4{,}6$. L'expression ci-dessus prend la forme

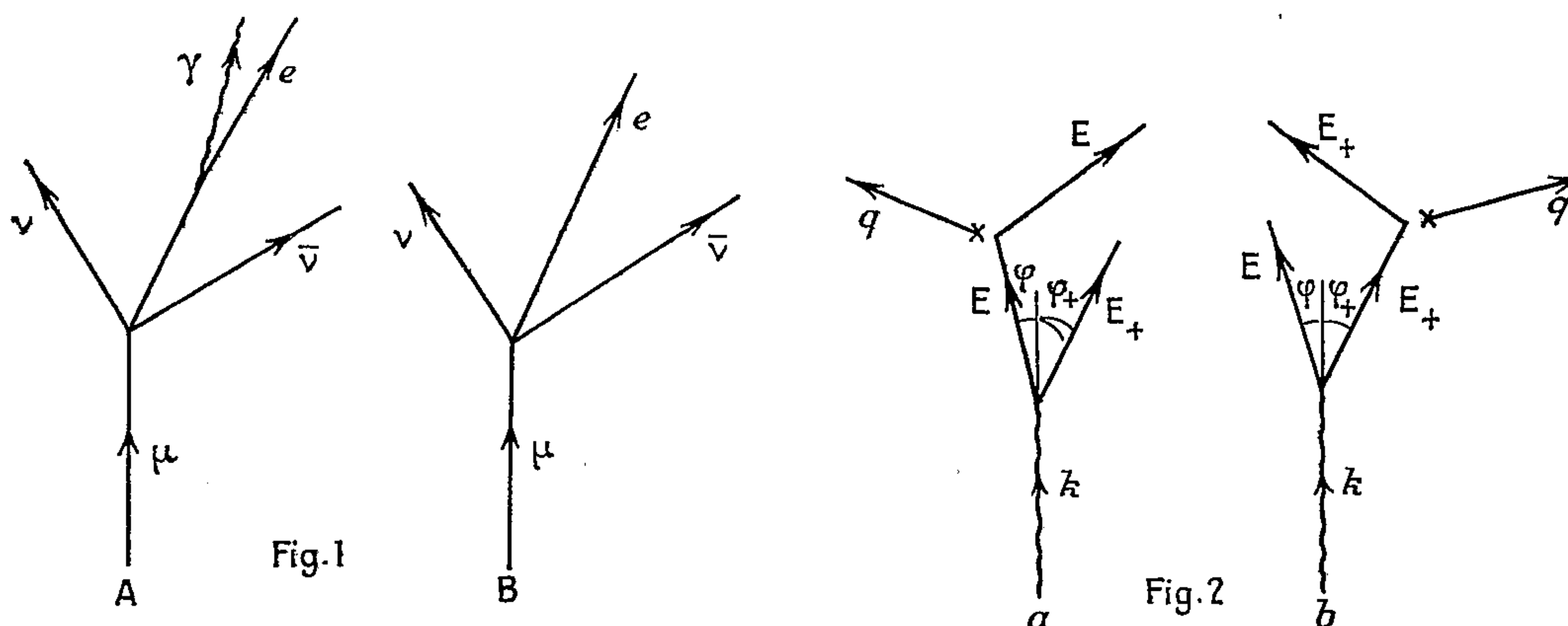
$$\int_{k_{\min}}^{E} P(k)\,dk = \frac{2\alpha}{\pi}(a + b\ln x + \ln^2 x)$$

avec $a = 16 - 4{,}1\,l$; $b = 8 - l$. D'où

$$\delta = \frac{8\alpha}{3\pi}\int_{x_{\min}}^{1}[9(x^2 - x^3) + 2\rho(4x^3 - 3x^2)](a + b\ln x + \ln^2 x)\,dx.$$

On a $x_{\min} \approx k_{\min}/W \ll 1$; il s'ensuit qu'on aura une bonne approximation en prenant une limite inférieure nulle. On obtient ainsi

$$\delta = \frac{8\alpha}{3\pi}\left[\frac{3}{4}a - \frac{7}{16}b + \frac{37}{96} + \rho\left(\frac{b}{6} - \frac{7}{36}\right)\right]$$
$$= [5{,}5 - 1{,}6\,l + \rho(0{,}7 - 0{,}1\,l)]\,\%.$$




On voit que le résultat est peu sensible à la valeur de $\rho$. Pour $\rho = 0{,}75$ et $k_{\min} = 2\,m$, on obtient $\delta = 4{,}8\,\%$. Ce nombre est en excellent accord avec le résultat de Kinoshita et Sirlin ([3]), obtenu par des calculs plus complexes.

2. *Création de paires par des photons de haute énergie.* — Supposons réalisée une expérience où l'on bombarde des noyaux avec des photons d'énergie $k$ élevée, et où l'on observe le recul des noyaux provoqué par la création de paires. Nous supposons qu'on mesure ce recul sous un angle $\gamma$ déterminé par rapport au photon incident ($\gamma$ pas trop voisin de $\pi/2$) et au-dessus d'un seuil $q_{\min}$ tel que $k \gg q_{\min} \gg m$ (où $m$ est la masse de l'électron). La section efficace correspondante sera obtenue en additionnant les termes donnés par les deux diagrammes de la figure 2.

Les angles $\varphi$, $\varphi_+$ sont essentiellement faibles. Ceci assure qu'il n'y a pas d'interférences entre les deux diagrammes, et d'autre part que $\gamma \simeq (\pi/2) - (\Theta/2)$, $\Theta$ étant l'angle de la diffusion élastique de l'électron ou du positron sur le noyau.

Comme il est évident, du fait de la symétrie de charge, que les deux diagrammes donneront le même résultat, on a

$$\sigma_{\text{paires}}(k) = \sigma_a + \sigma_b = 2\sigma_a = 2\int P(E)\, dE\, \sigma_{\text{él}}(E),$$

où P(E) est donné par notre formule

$$P(E)\, dE = \frac{\pi}{\alpha}\left(\ln\frac{E}{m}\varphi_{\max} - \frac{1}{2}\right)\frac{[E^2 + (k-E)^2]\, dE}{k^3},$$

On a par ailleurs

$$\sigma_{\text{él}}(E) = \sigma_{\text{él}}(k)\frac{k^2}{E^2},$$

où $\sigma_{\text{él}}(k)$ est la section efficace de diffusion élastique pour un électron d'énergie $k$, diffusé sous l'angle $\Theta$. D'où

$$\sigma_{\text{paires}}(k) = \sigma_{\text{él}}(k)\frac{2\alpha}{\pi}\int_{E_{\min}}^{E_{\max}}\left(\ln\frac{E}{m}\varphi_{\max} - \frac{1}{2}\right)\frac{E^2 + (k-E)^2}{E^2}\frac{dE}{k}.$$

On a $E_{\min} = q_{\min}/2\cos\gamma$; d'autre part, on peut prendre $E_{\max} \approx k$, et $\varphi_{\max} \approx \Theta \simeq 2\cos\gamma$; enfin, on ne commet pas d'erreur sensible en substituant à E sous le logarithme sa valeur moyenne $k/2$. Dans ces conditions, l'intégration donne (en négligeant un terme en $q_{\min}/k$) :

$$\sigma_{\text{paires}}(k) = \sigma_{\text{él}}(k)\frac{4\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{k\cos\gamma}{m} - \frac{1}{2}\right)\left(\frac{k\cos\gamma}{q_{\min}} - \ln\frac{2k\cos\gamma}{q_{\min}} + \frac{1}{2}\right).$$

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) Kessler, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2162; 249, 1959, p. 2298; 250, 1960, p. 477.

(2) Michel, *Nature*, 163, 1949, p. 959.

(3) Kinoshita et Sirlin, *Phys. Rev. Letters*, 2, 1959, p. 177.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Généralisation de la démonstration des relations de dispersion.* Note (*) de M. **Roland Omnès**, présentée par M. Francis Perrin.

On indique une modification de la démonstration des relations de dispersion pour les collisions à deux particules en théorie des champs. En étudiant directement le domaine d'holomorphie de l'amplitude de réaction sans se référer à un système de coordonnées particulier, on démontre les relations de dispersion à transfert d'impulsion fixe dans le cas où les masses des particules entrantes et sortantes sont quelconques.

Les démonstrations actuelles des relations de dispersion [1], [2], [3], [4], pour les réactions où interviennent deux particules entrantes et deux sortantes, sont toutes limitées au cas où il existe, dans l'état initial et l'état final, deux particules de même masse. Cela tient à l'utilisation d'un système de coordonnées particulier (dit système de Breit) qui ne peut être toujours défini que dans ce cas restrictif.

Nous donnons ici, sans les démonstrations parfois longues, une suite de lemmes et de théorèmes qui constituent les points saillants d'une nouvelle démonstration des relations de dispersion, laquelle diffère des précédentes [1], [2], [3] par le fait qu'elle ne se réfère pas à un système de coordonnées particulier.

*Notations.* — Réaction : $a + b \to a' + b'$; masses des particules : M, $\mu$, M', $\mu'$; quadri-impulsions : $p$, $k$, $p'$, $k'$, liées par $p + k = p' + k'$. Invariants :

$$s=(p+k)^2,\qquad t=(p-p')^2,\qquad u=(p-k')^2,$$
$$\xi=k^2,\qquad \xi'=k'^2,\qquad s+t+u=\mathrm{M}^2+\mathrm{M}'^2+\xi+\xi'$$

(on sera amené à considérer des vecteurs $k$ complexes pour lesquels $\xi \neq \mu^2$, $\xi' = \mu'^2$).

La forme de l'amplitude de réaction est, avec des notations classiques [3] :

$$(1)\qquad \mathrm{T}=-\int d^4x \exp i\left[(k+k')\frac{x}{2}\right]\left\langle p'\left|\mathrm{RA}'\left(\frac{x}{2}\right)\mathrm{A}\left(-\frac{x}{2}\right)\right|p\right\rangle.$$

Lemme 1. — *Soit une fonction* T $(q, p, p')$ *analytique en* $q$ *pour* Im$q$ *dans le cône futur, $p$ et $p'$ étant des vecteurs du genre temps,* T *étant invariante par les rotations qui laissent $p$ et $p'$ fixes. Alors* T *est une fonction analytique de $pq$, $pq'$ et $q^2$ dans le domaine correspondant à celui de $q$.*

Lemme 2 [5]. — *Si $p + k = p' + k'$, $k$ étant complexe : $k = k_1 + i\eta$, $p$ et $p'$ étant du genre temps. Le domaine parcouru par les invariants $s$, $\xi$ et $\xi'$ quand $\xi'\eta$ parcourt le cône futur est défini par les conditions*

$$(2)\qquad p\eta>0,\qquad p'\eta>0,\qquad [pp'\eta]^2>0,\qquad [pp'k_1\eta]^2<0,\qquad \eta^2=0$$

(*ici $[pp'\eta]$ désigne le produit extérieur de $p$, $p'$ et $\eta$. Pour $\eta^2 = 0$, toutes les*

*expressions figurant dans les conditions* (3) *sont des fonctions simples des parties réelles et imaginaires de* $s$, $\xi$, $\xi'$).

THÉORÈME 1 [résulte de la formule (1) et des lemmes précédents]. — *La restriction du domaine d'holomorphie de* T *en* ($s$, $\xi$, $\xi'$) *à l'ensemble* $\mathrm{Im}\,\xi = 0$, $\mathrm{Im}\,\xi' = 0$, *est donnée par les conditions*

$$\text{(3)} \qquad \mathrm{Im}\,s > 0, \qquad t < 0, \qquad (\mathrm{Re}\,\xi' - \mathrm{Re}\,\xi - t)^2 - 4\,\mathrm{Re}\,\xi\,t < 0$$

(*on notera qu'elle est vide pour* $t > 0$).

LEMME 3. — *Il existe toujours un vecteur* $k$ réel *qui correspond à un point* $\mathrm{Im}\,s = 0_+$, $s$, $\xi$ *et* $\xi'$ *étant dans le domaine* (3).

LEMME 4 [résulte de la formule (1) et du lemme 3]. — *Si la théorie est invariante par l'opération* PT (*réflexion forte*), *on a, pour* $s$ *réel*, $\xi$ *et* $\xi'$ *dans le domaine* (3) :

$$\text{(4)} \qquad \mathrm{Im}\,T = \frac{1}{2}\int d^4x \exp i\left[(k+k')\frac{x}{2}\right]\left\langle p'\left|\left[j'\left(\frac{x}{2}\right), j\left(-\frac{x}{2}\right)\right]\right|p\right\rangle,$$

*$k$ et $k'$ étant des vecteurs réels.*

A l'aide du théorème 1 et du lemme 4 on peut écrire, pour $\xi$ et $\xi'$ négatifs et liés par la dernière condition (3)

$$\text{(5)} \qquad T(st\xi\xi') = (\pi)^{-1}\int_{M_0^2}^{\infty} \frac{A_1(s't\xi\xi')\,ds'}{s'-s} + \pi^{-1}\int_{M_1^2}^{\infty} \frac{A_2(u't\xi\xi')\,du'}{u'-u},$$

où $A_1$ (resp. $A_2$) est donnée par la formule (4) qui définit ImT en ne retenant que le premier (resp. second) terme du commutateur. $M_0$ (resp. $M_1$) est la plus petite masse possible d'un état ayant les mêmes nombres quantiques que l'état $a+b$ (resp. $a+\bar{b}$).

A partir de ce point notre démonstration suit la voie maintenant classique : on étudie les propriétés d'analyticité de $A_1$ en fonction de $\xi$ et $\xi'$, $s$ étant fixé. Pour cela il suffit, en suivant par exemple la méthode de Lehmann [3], d'exprimer $A_1$ comme la transformée de Fourier d'un produit de deux commutateurs retardés et d'appliquer à chacun de ceux-ci la représentation intégrale de Dyson [6].

On démontre ainsi qu'en ce qui concerne la première intégrale, la relation de dispersion (5) est valable pour une valeur de $t$ comprise entre 0 et

$$\text{(6)} \qquad \left\{\begin{array}{l} -\mathrm{Min}(s)\,\dfrac{1}{2}\Big\{4\rho_1\rho_2 + 4\sqrt{\rho_1^2-K^2}\sqrt{\rho_2^2-K'^2} \\ \qquad\qquad -(M^2+M'^2+\mu^2+\mu'^2) + s + \dfrac{(M'^2-\mu'^2)(M^2-\mu^2)}{s}\Big\}, \\ \rho_1^2 = K^2 + \dfrac{(m_1^2-\mu^2)(m_2^2-M^2)}{s-(m_1-m_2)^2}, \qquad K^2 = \dfrac{(s+M^2-\mu^2)^2}{4s} - M^2; \end{array}\right.$$

où $m_1$ et $m_2$ sont les masses des états intermédiaires les plus bas qui contribuent à chacun des termes du commutateur $\langle 0|[j\bar{j}]|p+k\rangle$. On a des équations analogues pour $\rho_2$ et $K'$, ainsi que pour le domaine

de $t$ dû à $A_2$. Pour des valeurs de $t$ négatives et supérieures à la valeur de (6) et à la valeur analogue due à $A_2$, on peut alors étendre la relation de dispersion (5) aux valeurs physiques des masses.

*En conclusion*, nous avons démontré les relations de dispersion dans le cas où les masses sont quelconques. Pour passer aux applications pratiques, il faut comparer les conditions exprimées par (6) avec celles qui se rencontrent dans des cas concrets (réactions $\pi + p \rightarrow \Lambda + K$, relations de dispersion pour le système pion-nucléon à transfert d'impulsion $u$ fixé, etc.). Nous poursuivons actuellement cette étude.

J'ai eu avec MM. M. Froissart et R. Stora de précieuses discussions sur l'objet de cette Note.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) BOGOLIOUBOV et SHIRKOV, *Introduction à la théorie des champs quantifiés*.

(2) H. BREMERMANN, R. OEHME et J. TAYLOR, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 2178.

(3) H. LEHMANN, *Nuovo Cimento*, 5, 1958, p. 1598.

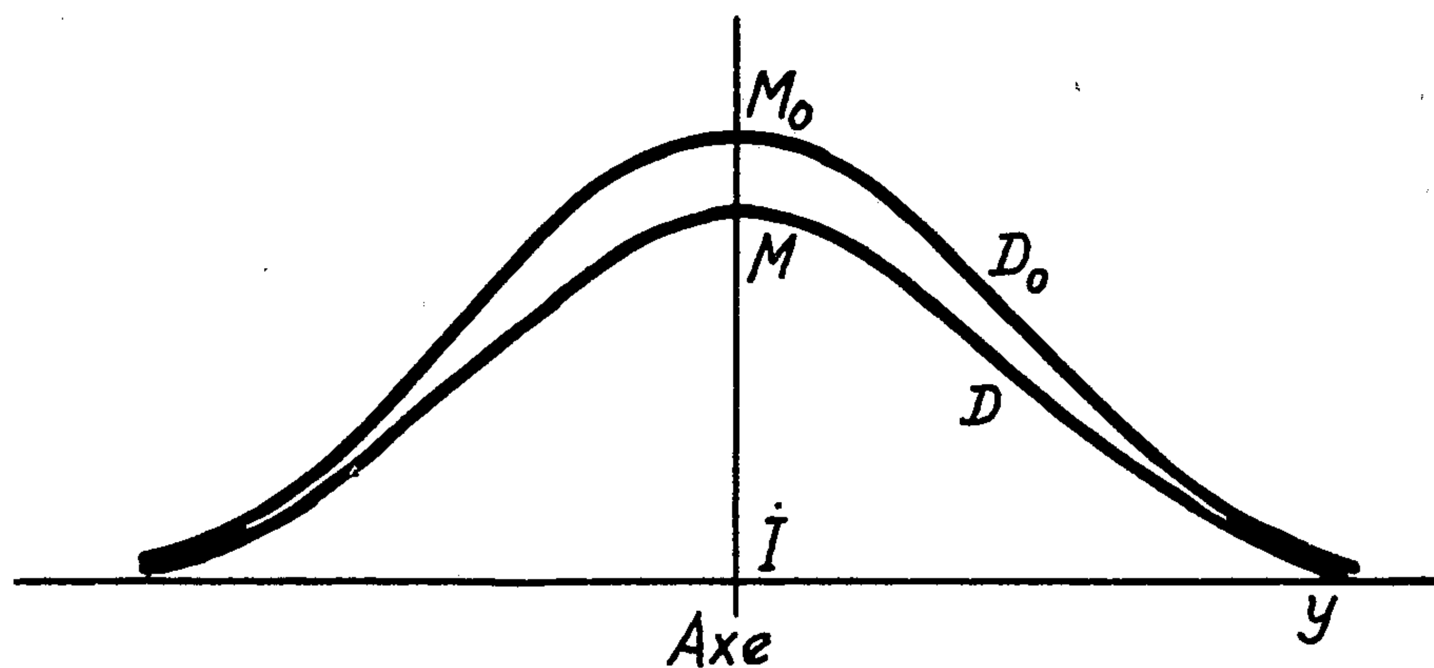
(4) R. JOST et H. LEHMANN, *Nuovo Cimento*, 5, 1957, p. 1598.

(5) Ce lemme m'a été communiqué par M. Froissart.

(6) F. J. DYSON, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 1460.

ACOUSTIQUE. — *Mesure de la vitesse du son à travers des lames minces de matières plastiques. Utilisation à la détermination interférentielle de la vitesse du son dans les liquides.* Note de MM. **Gaston Laville** et **Joseph Maillet**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Dans les recherches sur la propagation des ultrasons à travers les liquides on est obligé de protéger les récepteurs (pendules à pression de radiation, appareil à fil chaud, couples thermoélectriques, etc.) contre les courants de convection produits par « le vent du quartz ». On y arrive en les enfermant entre deux lames minces et rapprochées de matières plastiques (Cellophane, Rhodoïd, Nylon, Téflon, etc.) immergées dans le liquide étudié. Ces lames




laissent passer en partie les ondes acoustiques mais arrêtent les courants de convection. Il est utile de connaître la transparence sonore de ces lames; elle s'obtient connaissant leur masse spécifique, leur épaisseur et la vitesse du son à travers leur matière. Pour déterminer cette vitesse, on utilise un quartz émettant dans l'eau d'une cuve de 1,50 m de long sous la fréquence de 950 000 Hz. A 80 cm en avant du quartz, région où le solide de diffraction possède sur l'axe du faisceau un maximum largement étalé et hors de l'axe des maximums secondaires négligeables, est installé le récepteur. C'est un petit obstacle, morceau de fil d'aluminium ou de verre suspendu à deux fils de soie formant un V, qui sous l'action de la pression de radiation lui assure un déplacement sensiblement de translation parallèlement à l'axe du faisceau sonore. Ce déplacement est lu sur le micromètre d'un microscope immergé. L'ensemble a déjà été décrit antérieurement ([1]). Le fond de la cuve opposé au quartz est recouvert de gaze et d'un tapis de caoutchouc mousse afin d'éviter la formation d'ondes stationnaires dans la cuve. Pour faire une mesure on installe le petit obstacle sur l'axe du faisceau, sans chercher d'ailleurs à le localiser avec précision,

et l'on mesure son déplacement $D_0$ sous l'action de la pression de radiation. On place ensuite devant le petit obstacle, à quelques centimètres (la distance n'intervient pas) une feuille de matière plastique tendue sur un tambour à broder, et l'on mesure le nouveau déplacement D de l'obstacle; il est plus faible que $D_0$ et tel que $D_0/D = 1 + K^2$. Nous avons répété cette opération en plaçant l'obstacle en différents points d'une droite horizontale perpendiculaire à l'axe du faisceau et tracé les courbes des déviations $D_0$ et D en fonction de la distance $y$ à l'axe (*fig.* 1); on a constaté que ces courbes (méridiennes des solides de diffraction avant et après l'introduction de la feuille de plastique) ont leurs ordonnées proportionnelles. avec le même rapport $1 + K^2$. Cela permet de ne pas être trop rigoureux dans le choix de la position de l'obstacle aux environs de l'axe. On peut admettre qu'aux environs de l'axe l'onde venue du quartz est plane et qu'après le passage sur l'obstacle elle va se perdre sur le fond absorbant de la cuve. Le calcul donne

$$K \doteq \text{valeur absolue de } \frac{1-m^2}{2m}\sin\frac{2\pi e}{N}, \qquad \text{où} \quad m = \frac{\rho_1 V_1}{\rho_0 V_0},$$

$\rho_0$, masse spécifique de l'eau;
$\rho_1$, masse spécifique du plastique;
$V_0$, vitesse du son dans l'eau;
$V_1$, vitesse du son dans le plastique;
$e$, épaisseur de la feuille de plastique.

Après avoir mesuré $\rho_1$ et $e$, on détermine la valeur de $K^2 = MM_0/IM$, d'où l'on tire facilement la valeur de $V_1$.

Ainsi sur un échantillon de nylon, d'épaisseur $e = 0{,}048$ cm, de densité $= 1{,}27$, et pour la fréquence $N = 950\,000$, on a trouvé $K = 0{,}447$ qui correspond à une vitesse $V_1 = 1\,830$ m/s.

L'utilisation de deux lames identiques permet de déterminer la vitesse du son dans l'eau (ou plus généralement dans le liquide qui remplit la cuve). En déplaçant à l'aide d'une machine à diviser une feuille identique à la première parallèlement à l'axe du faisceau, on constate que la courbe D en fonction du déplacement est une courbe périodique de période $\lambda/2$, où $\lambda$ est la longueur d'onde dans le liquide. On peut ainsi réaliser un interféromètre d'un nouveau genre utilisant une lame liquide variable traversée par une onde progressive et se distinguant de l'interféromètre genre Pierce qui utilise des réflexions sur une paroi réfléchissante mobile ainsi que de l'interféromètre Barone ([2]) qui utilise des ondes de Fresnel.

([1]) B. Labory et G. Laville, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1401.
([2]) A. Barone, *Nuovo Cimento*, 5, 1957, p. 717.

MAGNÉTISME. — *Relaxation paramagnétique électronique à la température de l'hélium liquide.* Note (*) de M. **André Bassompierre**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous corroborons par une méthode nouvelle les résultats de Van Vleck [1] sur la relaxation paramagnétique électronique à la température de l'hélium liquide. Les phonons basse fréquence qui sont en contact avec les spins ne peuvent pas transférer directement l'énergie radiofréquence vers le thermostat. Van Vleck a étudié un processus de transfert par l'intermédiaire de collisions entre phonons, tel que le flux d'énergie soit assuré par les phonons haute fréquence. En utilisant des distributions de phonon stationnaires correspondant à l'équilibre, il a conclu à l'inefficacité de ce processus. Nous examinons à nouveau ce problème en formant l'équation de Boltzmann qui décrit l'évolution de la distribution des phonons.

Considérons un cristal (sphère de 1 cm³) d'alun de titane (spin 1/2) placé dans un thermostat de température $T_0$ (hélium liquide) et soumis à un champ magnétique $H' = H + h \cos \Omega t$. Nous supposons le champ alternatif parallèle au champ principal de sorte que nous étudions la relaxation non résonante.

Nous admettons, comme dans la théorie de Casimir [2], que le système des spins est en équilibre à une température variant harmoniquement

$$T_s = T + \theta \exp(i\Omega t) \qquad (\theta \ll T).$$

Si $h$ est petit, la puissance cédée par les spins au réseau $(P_1 = \Omega\chi'' h^2/2)$ est petite et la distribution des phonons $N(\omega)$ est la somme de la distribution de Bose $\mathcal{N}(\omega)$ et d'une perturbation $\psi(\omega)$, soit

$$N(\omega) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right]^{-1} + \psi(\omega).$$

Nous supposons que les phonons appartiennent à des groupes d'ondes; ils sont ainsi localisés et N dépend de $\vec{r}$ ($\mathcal{N}$ dépend de $\vec{r}$ par l'intermédiaire de T). Cette distribution résulte des interactions des phonons avec les spins, avec d'autres phonons, avec les défauts du réseau, avec les parois du cristal. Nous admettons que $|\partial\psi/\partial\vec{r}| \ll |\partial\mathcal{N}/\partial\vec{r}|$; le flux d'énergie vers le thermostat est ainsi déterminé par le gradient de température créé par l'échauffement du cristal $[|\operatorname{grad} T| = P_1 r/3\,K$, où K est la conductivité thermique [3] égale à $10^6$ ergs $(\text{s.cm.deg})^{-1}]$. Nous obtenons ainsi une équation de transport

$$(1) \qquad \left.\frac{\partial N}{\partial t}\right]_S + \left.\frac{\partial N}{\partial t}\right]_A + \left.\frac{\partial N}{\partial t}\right]_F + (v.\operatorname{grad} T)\frac{dN}{dT} = \frac{\partial N}{\partial t},$$

$v$ est la vitesse de groupe des phonons ($2{,}3.10^5$ cm/s).

Nous admettons que la partie principale de la distribution est stationnaire et que la perturbation $\psi$ varie harmoniquement,

$$\psi = \varphi \exp(i\Omega t).$$

$\partial N/\partial t]_S$ représente la variation par unité de temps de N due aux interactions des phonons avec les spins électroniques par l'intermédiaire du couplage spin-orbit. Van Vleck a montré que la fréquence $\omega_0 = 2\beta H'/\hbar$ des phonons créés (ou détruits) par les renversements des spins se situant en bas du spectre de Debye $g(\omega)$, ceux-ci sont peu nombreux. Leur durée de vie est donc brève et ils sont étalés sur une bande $\Delta$. Supposons que ces dernières interactions soient directes [en fait il est possible qu'il y ait aussi un effet Raman, dû en particulier aux singularités de $g(\omega)$]. Soit $\alpha = \beta\ (H + h \cos \Omega t)/kT_s$. Nous négligeons dans $\alpha$ les termes du second ordre en $h$ et $\theta$; soit $a$ la partie réelle de $\alpha$. La valeur moyenne de $\partial N/\partial t]_S$ sur la bande $\Delta$ est

$$\left.\frac{\partial N}{\partial t}\right]_S = A[1 - \alpha(1 + 2\mathcal{N}(\omega_0)) - 2a\psi(\omega_0)].$$

Supposons le cristal isotrope. Les collisions entre phonons efficaces pour la relaxation sont celles qui font intervenir un phonon de la bande $\Delta$ et deux phonons haute fréquence. D'après les règles de sélection, les phonons de la bande $\Delta$ doivent être transversaux et les phonons haute fréquence longitudinaux. Nous considérons seulement les collisions qui conservent la quantité de mouvement, $\vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'' = 0$. La variation de N due à ces collisions est de la forme

$$\left.\frac{\partial N}{\partial t}\right]_A = B\int d\tau'\,\omega\omega'\omega''\,\delta(\omega + \omega' - \omega'')\,[(N+1)(N'+1)N'' - NN'(N''+1)]$$
$$+ \frac{1}{2}B\int d\tau'\,\omega\omega'\omega''\,\delta(\omega - \omega' - \omega'')\,[(N+1)N'N'' - N(N'+1)(N''+1)],$$

B est une constante caractérisant l'anharmonicité. N′ désigne $N(\omega')$. En ne conservant que les termes linéaires dans la perturbation $\psi$ et en remarquant que $\omega_0 \ll \omega_D$ ($\omega_D$, fréquence de Debye), nous obtenons :

$$\left.\frac{\partial N}{\partial t}\right]_A = \begin{cases} B\displaystyle\int_{\omega_0+\frac{\Delta}{2}}^{\omega_D} d\omega'\,\omega'^4\psi(\omega')\,[2\mathcal{N}(\omega')+1] & (\omega \gg \omega_0), \\ \dfrac{1}{2}B\,\omega^2\psi(\omega)\,[2\mathcal{N}(\omega)+1]\,\omega_0^2\,\Delta & \left(\omega_0 - \dfrac{\Delta}{2} < \omega < \omega_0 + \dfrac{\Delta}{2}\right). \end{cases}$$

La résistivité thermique de l'alun de titane à la température de l'hélium est déterminée principalement par les collisions des phonons avec les fractures du cristal. La valeur de $\partial N/\partial t]_F$ due à ces collisions peut être obtenue en admettant qu'il lui correspond un temps de relaxation $3K/\rho^2 C$, où C est la chaleur spécifique du réseau $(2\pi^2 k^4 T^3/5\hbar^3 \rho^3)$ :

$$\left.\frac{\partial N}{\partial t}\right]_F = -\frac{\rho^2 C}{3K}\psi.$$

Si nous remplaçons dans l'équation (1) chaque terme par les expressions précédentes, l'équation peut être aisément résolue. Nous obtenons

$$\psi(\omega_0) = \frac{A[1-\alpha(1+2\mathcal{N}(\omega_0))]}{2A\alpha + \frac{\rho^2 C}{3K} + i\Omega} + \frac{(\rho.\mathrm{grad}\,T)\,\hbar\omega\,\mathcal{N}(\omega_0)\,(\mathcal{N}(\omega_0)+1)}{kT^2\left[2A\alpha + \frac{\rho^2 C}{3K} + i\Omega\right]}$$
$$+ \frac{B(\rho\,\mathrm{grad}\,T)}{2A\alpha + \frac{\rho^2 C}{3K} + i\Omega}\int_{\omega_0+\frac{\Delta}{2}}^{\omega_D} d\omega' \frac{\hbar\omega'^3\,\mathcal{N}'(\mathcal{N}'+1)(2\mathcal{N}'+1)}{kT^2\left[-\frac{1}{2}B\omega'^2(2\mathcal{N}'+1)\,\omega_0^2\,\Delta + \frac{\rho^2 C}{3K} + i\Omega\right]}.$$

Cette expression se simplifie si l'on remarque que

$$B\,\omega_D^2(2\mathcal{N}(\omega_D)+1)\,\omega_0^2\,\Delta \ll \frac{\rho^2 C}{3K}.$$

Connaissant $\psi(\omega_0)$ nous pouvons évaluer la puissance cédée par les spins aux réseaux :

$$\mathcal{P} = \text{partie réelle de } \hbar\omega_0 g(\omega_0)\,\Delta A[1-\alpha(1+2\mathcal{N}(\omega_0)) - 2\alpha\psi(\omega_0)].$$

Le temps de relaxation correspondant à ce processus peut s'obtenir à l'aide de $\mathcal{P}$ par la méthode de Casimir. Nous pouvons aussi obtenir à partir de ce résultat une condition nécessaire pour que l'anharmonicité puisse assurer la relaxation. Il faut que l'énergie radiofréquence absorbée par cycle soit de l'ordre de l'énergie cédée par les phonons basse fréquence aux phonons haute fréquence

$$\mathcal{R} = \Omega\frac{\int_0^{\Omega^{-1}} \mathcal{P}\,dt}{2\pi P_1} \sim 1,$$

B est de l'ordre de $2\hbar\gamma^2/3M\rho^5 G\pi^2$, où M est la masse moyenne d'un ion, G le nombre d'ions par unité de volume et $\gamma$ la constante de Grüneisen [4]. Nous obtenons $B \sim 2.10^{-55}$ $(s)^{-4}$ et $\mathcal{R} \sim 10^{-45}\,\omega_0^3\,\Delta$. Si H est égal au champ local (130 gauss), $\omega_0 = 2{,}4.10^9$; $\Delta$ est de l'ordre de $10^9$, donc $\mathcal{R} \sim 10^{-8}$. En champ nul, l'anharmonicité est totalement inefficace. Si le champ appliqué est de 10 000 gauss, $\mathcal{R}$ est de l'ordre de 1. L'anharmonicité ne peut donc être efficace pour la relaxation que dans un champ très grand.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 724.
(2) CASIMIR, *Physica*, 5, 1938, p. 507.
(3) BIJL, *Physica*, 14, 1949, p. 684.
(4) KLEMENS, *Solid State Physics*, 7, p. 21, Academic Press, New-York, 1958.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité,*
*Faculté des Sciences, Paris,*
B. P. nº 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

MAGNÉTISME. — *Sur le calcul du coefficient d'aimantation diamagnétique des molécules possédant des liaisons multiples.* Note de M. **Clément Courty**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le calcul, compte tenu des directions des valences donne des résultats aussi satisfaisants que dans le cas où toutes les liaisons covalentielles sont simples et résout le problème de l'anisotropie diamagnétique.

Dans le calcul identique relatif aux molécules dont les atomes sont liés par de simples liaisons de covalence [*voir* (1) et (2)], l'addition des coefficients d'aimantation des atomes libres, en raison de la faiblesse des énergies de liaison devant celles des électrons dans l'atome, aurait déjà pu donner une valeur très voisine des valeurs expérimentales, l'additivité des coefficients des atomes liés donnant la valeur correcte. Lorsque les liaisons sont multiples le problème se complique du fait que les orbitales $p$, orthogonales entre elles, et de symétrie non sphérique, surtout une fois liées, confèrent aux molécules une anisotropie électronique manifeste qui, naturellement, se répercute sur le diamagnétisme global.

Parfois, néanmoins, une sorte de symétrie apparaît comme c'est le cas pour $CO_2$, $CS_2$, le méthanal; parfois parce qu'il y a mésomérie, cas du benzène, du toluène, de l'oxyde nitreux, les résultats du calcul relatifs aux formes mésomères encadrent la valeur expérimentale permettant même d'en déduire le « poids » des diverses formes au moment de la mesure magnétique, proportion qui n'est pas forcément la même pour la molécule soumise ou non à un champ magnétique.

La méthode de calcul étant la même que pour les atomes simplement liés, on commence par déterminer les parts contributives de chaque électron $s$, qui ne dépendent pas de l'orientation de la molécule, et l'on en fait la somme.

On considère ensuite chaque électron $p$ et l'on calcule la part qu'il prend au diamagnétisme total en examinant la plus grande section de son orbitale supposée perpendiculaire à la direction du champ magnétique de mesure. Mais alors les axes longitudinaux des autres orbitales $p$, c'est-à-dire les valences dirigées, font avec la direction du champ, un angle $\alpha$. On multiplie par $\cos \alpha$ la contribution au diamagnétisme qu'ils auraient si on l'avait également calculée à partir de la section orthogonale au champ. Le calcul est parfaitement légitime puisque le diamagnétisme est proportionnel à l'aire de l'orbitale !

Après avoir fait la somme de toutes ces parts on a la contribution au diamagnétisme de tous les électrons $p$ pour une orientation privilégiée. On calcule autant de sommes identiques qu'il y a d'électrons $p$ à considérer. La moyenne de toutes ces valeurs ajoutée à la contribution des électrons $s$ de tout à l'heure donne le coefficient diamagnétique moyen;

mais le calcul donnant, en premier lieu, le diamagnétisme selon une direction donnée résout le problème de l'anisotropie diamagnétique.

Le tableau qui suit donne les résultats concernant 11 corps variés d'énergie d'ionisation connue. On a pris pour $CO_2$ et $CS_2$ l'hybridation tétraédrique des orbitales $2p$ du carbone, pour le méthanal et l'éthylène l'hybridation trigonale, pour CO et l'acétylène, enfin, l'hybridation diagonale.

Pour les molécules comportant des liaisons semi-polaires on a supposé que l'atome donneur prenait à sa charge toute l'énergie de liaison : c'est le mode de calcul qui a donné les meilleurs résultats. Il va de soi qu'étant admis que les liaisons les plus solides sont celles concernant des électrons à énergies voisines, on a combiné entre eux les électrons de valence respectant cette règle.

Une application au diamagnétisme du soufre dans la molécule $S_8$ disposée en un cycle octogonal si particulier, avec des angles de valence de 105°, en admettant pour $S_8$ la même énergie d'ionisation que pour $S_2$, soit 10,7 eV et une énergie de liaison S—S de 2,775 eV, a donné $-15{,}865.10^{-6}$ alors que l'expérience, pour la variété α orthorhombique de ce métalloïde, accuse $-15{,}5.10^{-6}$.

| Substance. | Formule. | $-10^6\chi$ calculé à partir des atomes : libres. | liés. | orientés. | Expérience. | Références. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Méthanal........... | H—C(=O)—H | 21,964 | 18,839 | - | 18,496 | (3) |
| Oxyde de carbone .... | C⇄O | 17,196 | 15,041 | 10,068 | 9,8 | (4) |
| Gaz carbonique....... | O=C=O | 25,349 | 21,393 | - | 21 | (4) |
| Sulfure de carbone ... | S=C=S | 47,707 | 43,048 | - | 42,86 | (5) |
| Acétylène ........... | HC≡CH | 22,854 | 18,764 | 12,311 | 12,5 | (4) |
| Éthylène ............ | $H_2C=CH_2$ | 27,622 | 21,956 | 16,082 | 15,5 | (4) |
| Benzène............. | Kékulé | 68,562 | 56,647 | - | 54,85 | (4) |
| | Dewar | 68,562 | 53,395 | - | | |
| Toluène............. | Kékulé | 82,873 | 68,606 | - | 66,1 | (4) |
| | Dewar | 82,873 | 63,354 | - | | |
| Azote............... | N≡N | 32,936 | 15,944 | 12,032 | 12,046 | (4) |
| Oxyde nitreux ....... | N≡N→O | 24,621 | 24,120 | 18,188 | 18,9 | (4) |
| | N⇄N=O | 24,621 | 23,824 | 17,905 | | |
| Gaz sulfureux........ | O←S=O | 25,638 | 25,712 | 17,141 | 18,2 | (4) |
| Soufre α dans $S_8$ ..... | - | 19,332 | 18,834 | 15,865 | 15,5 | (4) |

Le calcul donnerait, pour le pour-cent de forme Kékulé, dans le benzène et le toluène respectivement 44,74 et 52,28 dans le champ magnétique.

(1) C. Courty, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2179.
(2) C. Courty, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2740.
(3) G. Meslin, *Ann. Chim. Phys.*, 7, 1906, p. 145.
(4) G. Foëx, *Const. sélect. Diam. et Param.*, Masson, Paris, 1957.
(5) C. Courty, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1248.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

MAGNÉTISME. — *Les parois $k\pi$ dans les ferrites.*
Note (*) de M. **Max Paulus**, transmise par M. Louis Néel.

On montre expérimentalement qu'il se forme, dans les matériaux ferrimagnétiques, des parois appelées $k\pi$ qui sont composées de plusieurs parois à 180°.

Nous avons déjà signalé en 1957 (1), (2) qu'on observe, parmi les figures de poudre obtenues sur des monocristaux massifs de ferrite de nickel, des parois fixes et des arrangements de domaines que nous avons justifiés par l'hypothèse de parois multiples, $k\pi$ ($k$ étant un nombre entier pair ou impair).

Lorsque deux parois à 180° se rapprochent, sous l'action d'un champ magnétique $\vec{H}$ (*fig.* 1 et 2), deux mécanismes peuvent avoir lieu selon le signe de $(d\theta/dx)$ de chaque paroi. Dans cette expression, $d\theta$ est l'angle que font entre elles les projections de deux vecteurs aimantation voisins sur le plan médian de chaque paroi, $dx$ est la distance des projections de ces deux mêmes vecteurs sur le plan XOY. ($x$) et ($\theta$) sont comptés positivement, d'une part, suivant $\overrightarrow{OX}$, d'autre part, dans le sens de rotation qui amène $\overrightarrow{OY}$ sur $\overrightarrow{OZ}$.

1. *Rapprochement de deux parois de signe opposé.* — Dans cette représentation (*fig.* 1, parois A et C), quand les deux parois sont proches l'une de l'autre, le retournement des spins antiparallèles au champ appliqué, et compris entre les deux parois, entraîne une diminution de l'énergie d'échange, puisque $|d\theta/dx|$ décroît. Ce modèle permet la disparition des parois dans des champs faibles, de l'ordre par exemple d'une dizaine d'œrsteds dans notre cas particulier.

2. *Rapprochement de deux parois de même signe.* — Il est facile de voir que, dans ce cas (*fig.* 2, parois B et D), le rapprochement des parois, sous l'influence du champ, entraîne une augmentation de $|d\theta/dx|$, donc un accroissement de l'énergie d'échange. On conçoit donc, qu'à la limite du rapprochement, une double paroi se forme qui ne peut disparaître que pour un champ bien plus élevé que dans le cas précédent. En pratique, ne disposant sous le microscope que de champ de l'ordre de 500 Oe, nous nous n'avons pu obtenir la disparition de telles parois.

Deux parois de même signe peuvent donc être contiguës, formant une paroi $k\pi$, avec $k = 2$, séparant deux domaines dont les aimantations sont parallèles.

Nous ferons deux remarques concernant ces parois $k\pi$.

1° Quand on supprime le champ appliqué, les deux parois à 180° d'une paroi $2\pi$ devraient s'éloigner l'une de l'autre. Or elles restent contiguës, même sans champ extérieur.

2° La formation d'une paroi $k\pi$, avec $k \geqq 2$, ne peut être envisagée

que si le champ permettant « l'ouverture » d'une paroi fixe est supérieur à celui nécessité par le déplacement d'une paroi simple; c'est bien ce que nous a donné l'expérience. Il doit donc être possible, en appliquant successivement des champs parallèles et antiparallèles, d'empiler des parois les unes contre les autres et de donner ainsi à $k$ des valeurs élevées, à condition toutefois de créer des parois de signe convenable. Ces expériences sont en cours. Il est possible que des défauts cristallins favorisent la formation des parois $k\pi$, mais, jusqu'à présent, nous n'avons pas pu mettre ces défauts en évidence, même au microscope électronique.

*Vérifications expérimentales de l'existence* $k\pi$. — Les observations ont été faites sur un monocristal de ferrite de nickel, contenant moins de 0,5 % en poids de cobalt et pour lequel : $k = 4.10^3$ ergs/cm³, $\lambda_{100} = -250.10^{-6}$. Les directions de facile aimantation sont $\langle 100 \rangle$ et le plan d'examen est un plan $\{100\}$ obtenu par clivage. La région du cristal étudiée (*fig.* 3) est la moitié inférieure gauche du photomontage (*pl.* 1), présenté dans une Note antérieure ([2]). La direction et le sens de l'aimantation ont été déterminés par l'action dans chaque domaine d'un pôle magnétique très fin.

1° Les cinq micrographies de la figure 3 montrent le déplacement des parois 3, 4 et 5 sous l'effet d'un champ $\vec{H}$, parallèle au vecteur aimantation du domaine ($\delta$), qui croît de la micrographie 1 (*en haut*), à la micrographie 5 (*en bas*). Les parois 2 et 6 restent immobiles et elles sont, dans l'ensemble, plus larges que les parois mobiles 3, 4 et 5 (*voir* micrographie 1).

La paroi fixe 6 sépare deux domaines dont les vecteurs aimantation sont antiparallèles, il s'agit d'une paroi $(2k+1)\pi$. Les micrographies 1, 2, 3 (*fig.* 3) mettent en évidence le déplacement de la paroi 5 à 180°, qui fusionne avec la paroi fixe, en transformant cette dernière en paroi $2k\pi$ visible sur la micrographie 3 (*fig.* 3).

La paroi fixe 2 est une paroi $2k\pi$ dans sa partie droite et $(2k+1)\pi$ dans sa partie gauche. Sur la micrographie 4 (*fig.* 3), le domaine ($\gamma$) ferme le flux entre les domaines ($\alpha$) et ($\beta$), dont les vecteurs aimantation sont antiparallèles. Si le vecteur aimantation dans le domaine ($\delta$) est bien parallèle à celui du domaine ($\beta$) (cas d'une paroi $2k\pi$), toute diminution de volume du domaine ($\alpha$) doit entraîner un réarrangement dans le domaine de fermeture ($\gamma$), afin d'éviter l'apparition de charges magnétiques libres sur la paroi ($\gamma/\delta$). C'est ce que nous observons sur la micrographie 5 (*fig.* 3) ou à plus fort grossissement sur la figure 4. Dans sa partie droite, la paroi 2 est effectivement une paroi $2k\pi$ séparant deux domaines d'aimantation parallèle. L'interprétation des domaines de fermeture est donc bien en accord avec l'hypothèse d'une paroi $2k\pi$, dans la partie droite de la paroi 2. Mais il ne nous a pas été possible de préciser la valeur de $k$, ni de savoir si la paroi 6 a gagné ou perdu une unité.

2° Nous avons pu, en appliquant un champ antiparallèle aux directions d'aimantation, provoquer le dédoublement d'une paroi $k\pi$ comme le

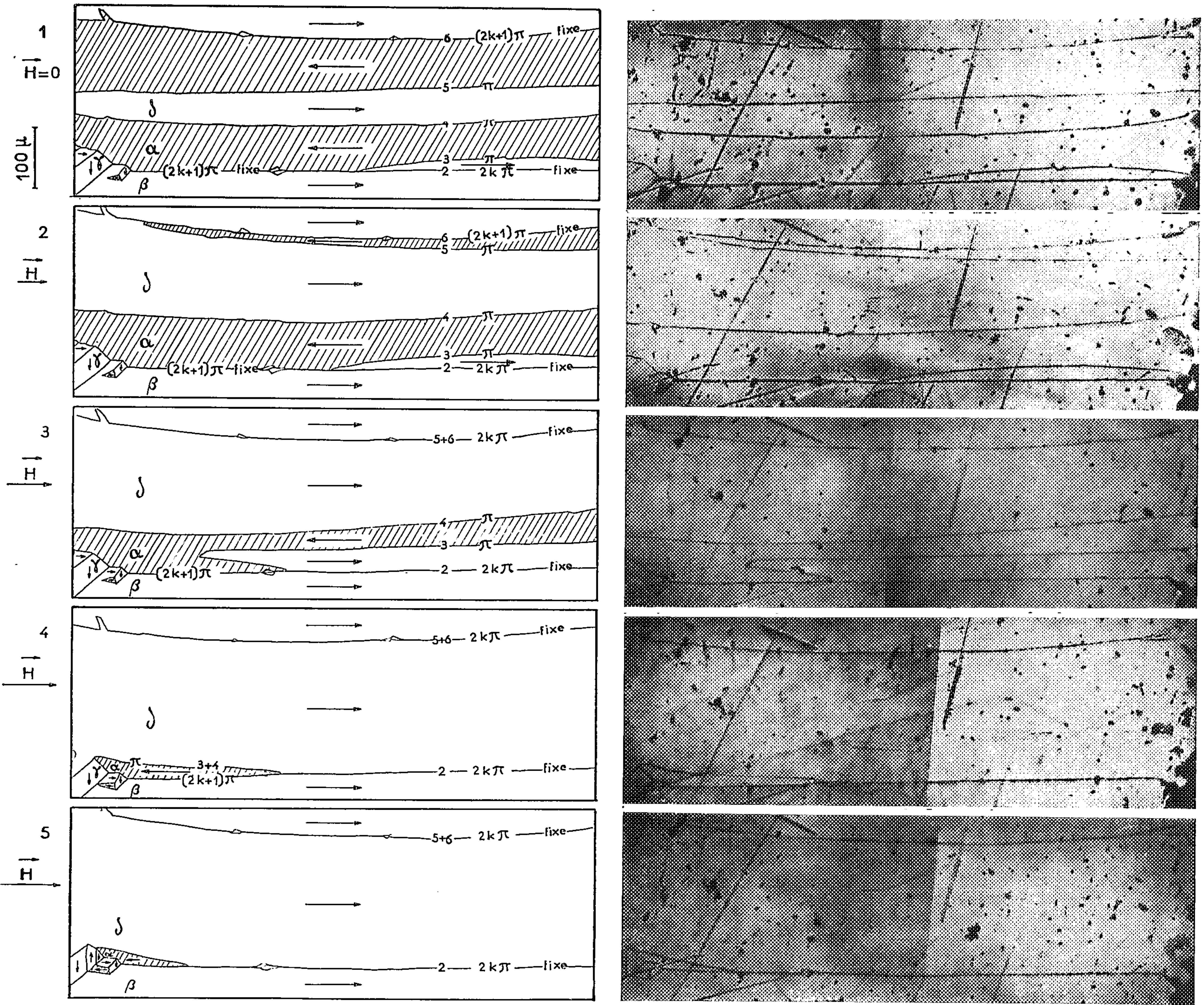
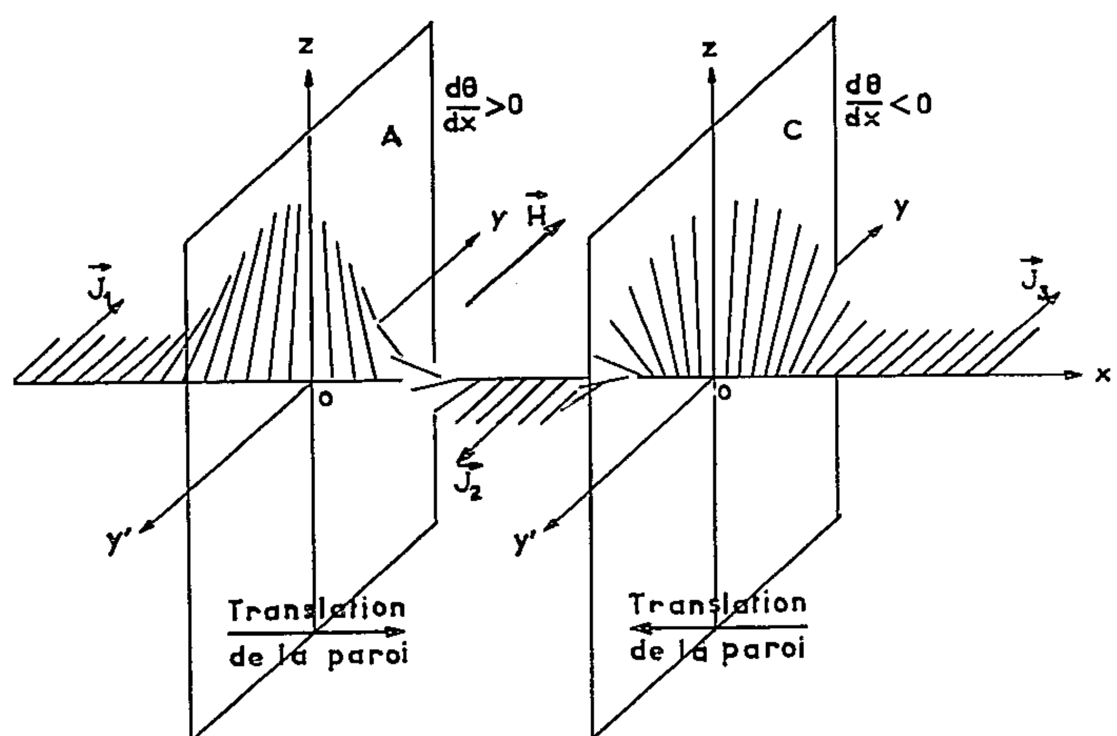



Fig. 3. — Ferrite de Ni à 0,1 % de Co — $k_1 > 0$. Plan (100). Déplacement des parois sous l'action d'un champ magnétique croissant.



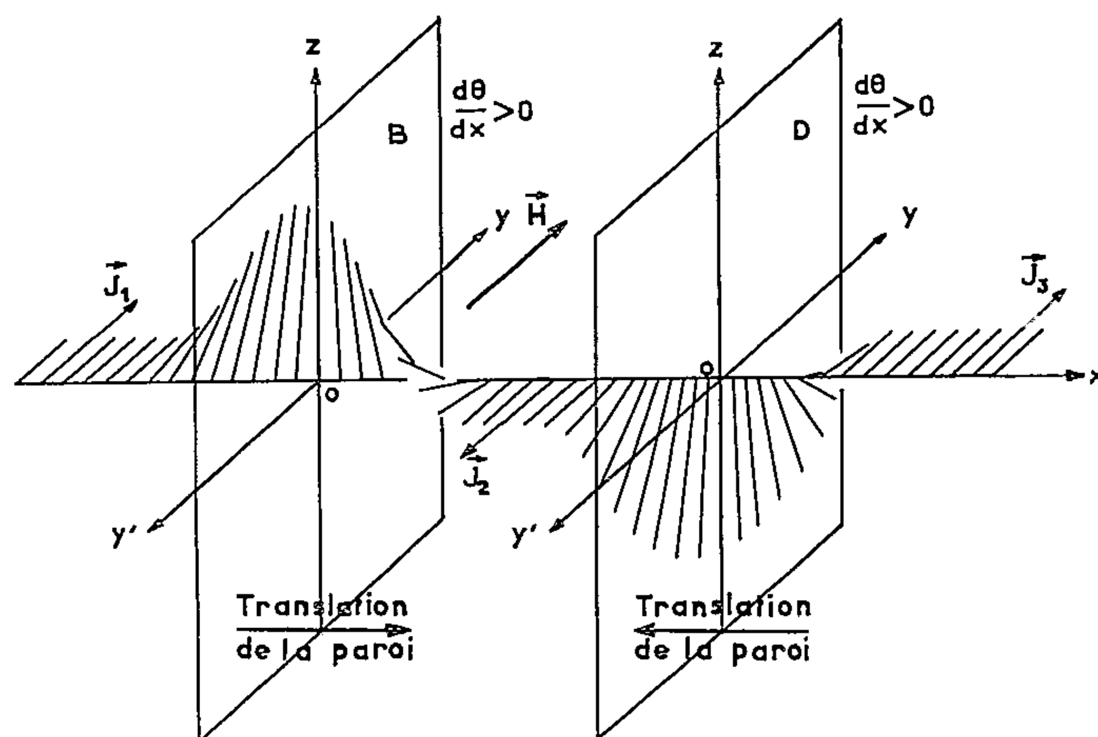
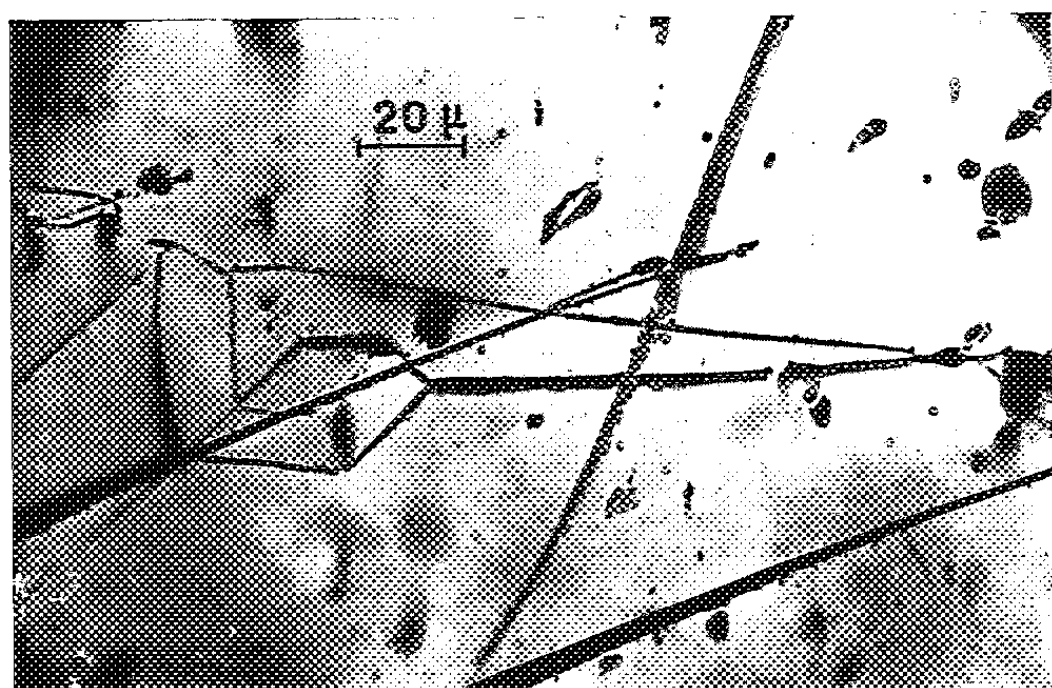




Fig. 1. — Parois de sens opposés.

Fig. 2. — Parois de même sens.



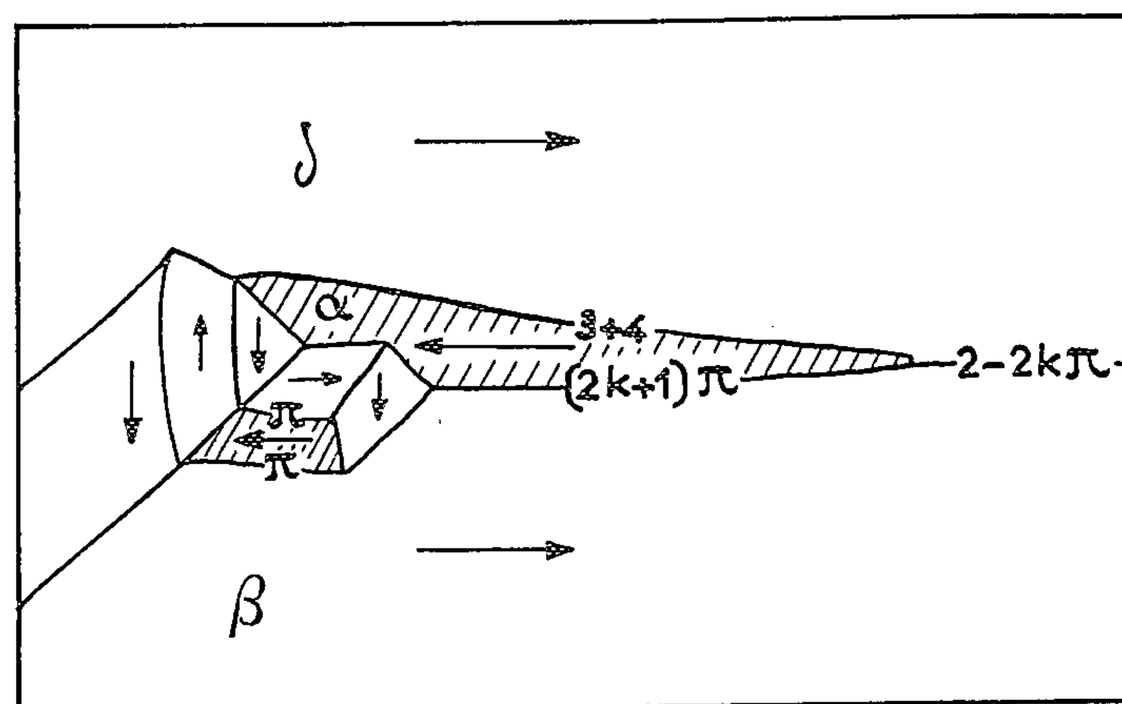




Fig. 4. — Détail de la microphotographie n° 5 de la figure 3.

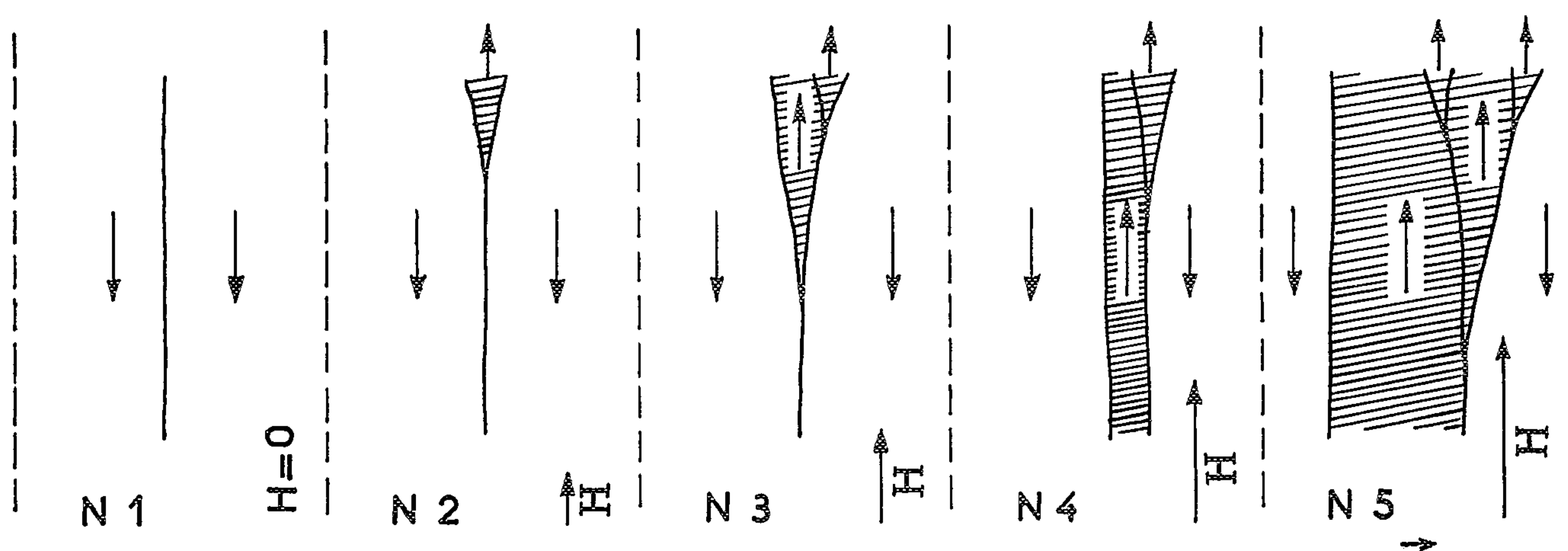



Fig. 5. — Ouverture d'une paroi $2k\pi$ en fonction du champ $\vec{H}$.

montrent les cinq schémas (*fig.* 5). Dans cet exemple, chaque paroi apparemment élémentaire est une paroi $2k\pi$, sauf les deux parois extrêmes qui sont des parois $(2k+1)\pi$, $k$ pouvant être nul. La paroi mère serait donc une paroi $2k\pi$ avec $2k \geq 8$. En examinant attentivement la paroi 6 (*pl.* 3), à son extrémité droite, on observe un dédoublement qui ne s'est d'ailleurs pas modifié pendant la variation du champ.

3° Sous l'influence d'un champ normal à la paroi, le dépôt de magnétite sur une paroi $2\pi$ doit être renforcé ou annulé, selon le sens du champ appliqué, puisque cette paroi $2\pi$ fait apparaître deux lignes de pôles magnétiques, l'une positive, l'autre négative. Nous n'avons pu observer ce phénomène que dans quelques cas assez rares, car il ne peut se produire que pour $k = 2$.

*Quelques autres particularités des parois dans les ferrites.* — 1° On observe souvent des parois à 180°, mobiles sous l'action d'un champ magnétique et qui changent de signe plusieurs fois dans leur longueur. On met en évidence ce phénomène en appliquant un champ normal à la surface d'examen, le dépôt de magnétite se renforce ou disparaît selon le signe de la paroi.

2° Quand on applique un champ parallèle à la direction d'aimantation et au plan d'examen, le dépôt de magnétite sur certaines parois est renforcé, ou disparaît sur place, selon le sens du champ. Quand on examine ces parois dans un plan normal aux directions d'aimantation, elles apparaissent complexes et nous n'avons pu jusqu'ici les interpréter. Mais ces parois ne présentent pas les caractéristiques des parois $k\pi$.

L'existence des parois $k\pi$ semble être un phénomène assez général dans les matériaux ferrimagnétiques, c'est ainsi que nous avons mis en évidence, sur la magnétoplombite, des parois de même signe, contiguës, avec $k = 2$, qui ne disparaissent pas, même dans un champ de 2 000 Oe parallèle à la direction de facile aimantation. A notre connaissance, l'existence des parois $k\pi$ n'a pas encore été signalée dans les matériaux ferromagnétiques, abstraction faite des métaux en couche mince dont l'énergie magnétostatique des parois n'est plus négligeable [3].

(*) Séance du 8 février 1960.

[1] CH. GUILLAUD et R. VAUTIER, *Colloque National du Magnétisme*, Strasbourg, 8-10 juillet 1957.

[2] M. PAULUS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2227.

[3] L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, 17, n° 3, 1956, p. 250-255.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Étude d'un modèle statistique introduit par les techniques de temps de vol ou par l'étude des fluctuations de temps de transit.* Note (*) de MM. **André Blanc-Lapierre** et **Pierre Dumontet**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie un modèle statistique introduit par l'étude des fluctuations de temps de transit ou par les techniques de temps de vol. Il s'agit de déduire la loi de probabilité de retards aléatoires de l'étude de corrélations entre une suite d'événements poissoniens et la suite qui s'en déduit par application à chacun d'eux de retards indépendants obéissant à la loi cherchée.

1. *Introduction.* — La physique introduit souvent des modèles statistiques du type suivant : soit une suite d'événements identiques ...$\mathfrak{M}_j$, $\mathfrak{M}_{j+1}$... intervenant à des instants aléatoires poissoniens ...$t_j$, $t_{j+1}$.... Chaque $\mathfrak{M}_j$ déclenche un événement retardé $\mathfrak{N}_j$ intervenant en $s_j = t_j + \varphi_j$, les $\varphi_j$ étant des variables aléatoires indépendantes des $t_j$, indépendantes entre elles et de même loi. Il s'agit de déduire la loi des $\varphi$ de l'étude de la corrélation entre deux fonctions aléatoires du temps $X(t)$ et $Y(t)$ respectivement liées à l'ensemble des $\mathfrak{M}_j$ et à celui des $\mathfrak{N}_j$. On rencontre de tels problèmes, notamment à propos des fluctuations de temps de transit ou des techniques de temps de vol.

Cette Note est relative au modèle précis ci-dessous défini :

*a.* La suite des $t_j$ est stationnaire, de densité constante $\rho_0$.

*b.* $\varphi$ admet une densité de probabilité $g(\varphi)$.

*c.* Soient ...$\xi_j$ ... et ... $\theta_j$ ... les suites déduites respectivement des ... $t_j$ ... et des ... $s_j$ ... par suppression aléatoire de certains de ces instants, la probabilité de conserver un $t_j$ (ou un $s_j$) étant égale à $p_\mu$ (ou à $p_\nu$) et les tirages au sort correspondants étant indépendants entre eux et indépendants des $t_j$ et des $s_j$; $p_\mu$ et $p_\nu$ représentent, par exemple, des probabilités de comptage de particules.

*d.* $R(t)$ et $S(t)$ étant des fonctions certaines soumises à des conditions très générales de régularité et de convergence, on pose

$$X(t) = \sum_j R(t - \xi_j) \qquad \text{et} \qquad Y(t) = \sum_j S(t - \theta_j).$$

2. *Résultats généraux.*— La fonction caractéristique $\Psi[u_1, \ldots, u_k; u'_1, \ldots, u'_L]$ relative à $X(t_1), \ldots, X(t_K); Y(t'_1), \ldots, Y(t'_L)$ est donnée par

$$(2) \quad \operatorname{Log}\Psi = \rho_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \Big[ \left(p_\mu e^{i[u_1 R(t_1-\xi)+\ldots+u_K R(t_K-\xi)]} + 1 - p_\mu\right) \times \left(p_\nu \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i[u'_1 S(t'_1-\theta)+\ldots+u'_L S(t'_L-\theta)]} g(\theta-\xi)\, d\theta + 1 - p_\nu\right) - 1 \Big] d\xi.$$

3. *Détermination de $g(\tau)$ à partir de la corrélation* $E\{X(t)\,Y(t+\tau)\}$

(E, espérance mathématique). — On a

$$\text{(3)} \qquad E\{X(t)Y(t+\tau)\} = \rho_0 p_\mu p_\nu \left[\rho_0 ab + \int_{-\infty}^{+\infty} g(\varphi)\, C(\tau-\varphi)\, d\varphi\right],$$

avec

$$\text{(4)} \qquad C(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} R(\theta)\, S(\theta+\tau)\, d\theta; \qquad a = \int_{-\infty}^{+\infty} R(t)\, dt; \qquad b = \int_{-\infty}^{+\infty} S(t)\, dt.$$

La relation (3) donnera $g(\tau)$ simplement si R et S, donc C, sont des fonctions « voisines » de fonctions de Dirac (ne différant de zéro que sur un intervalle de temps petit à l'échelle des variations de $g$).

4. *Étude complète d'un cas particulier.* — *a.* On suppose que R et S s'identifient avec la fonction $\varphi$ égale à 1 pour $|t| \leqq \delta/2$ et nulle pour $t > \delta/2$ [$g(\tau)$ variant peu sur tout intervalle $\delta$]. D'autre part, expérimentalement, on remplacera toujours la détermination de $E\{X(t)\, Y(t+\tau)\}$ par celle de la moyenne temporelle

$$\text{(5)} \qquad Z(T, \tau) = \frac{1}{T}\int_0^T X(t)\, Y(t+\tau)\, dt.$$

On trouve alors pour $E\{Z\}$ et pour l'écart-type correspondant $\sigma_Z$ :

$$\text{(6)} \qquad E\{Z\} = \rho_0 p_\mu p_\nu \delta^2 [g(\tau) + \rho_0],$$

$$\text{(7)} \qquad \sigma_Z^2 = \frac{2}{3T} \rho_0 \delta^3 p_\mu p_\nu \Big\{ g(\tau)\,[1 + 3(p_\mu + p_\nu)\rho_0 \delta] + \rho_0\Big[1 + \frac{3}{2}\rho_0 \delta (p_\mu + p_\nu + 2 p_\nu p_\mu) + \frac{3}{2}\rho_0 p_\mu p_\nu \delta \int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau+\alpha)\, g(\tau-\alpha)\, d\alpha \Big\}.$$

Si $\rho_0 \delta p_\mu \ll 1$ et $\rho_0 \delta p_\nu \ll 1$ [$\rho_0$ assez faible pour que les fonctions $\varphi$ interfèrent très peu entre elles dans $X(t)$ et dans $Y(t)$], on a

$$\text{(8)} \qquad \sigma_Z^2 \approx \frac{2}{3T} \rho_0 \delta^3 p_\mu p_\nu \Big\{ g(\tau) + \rho_0 + \frac{3}{2}\rho_0 p_\mu p_\nu \delta \int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau+\alpha)\, g(\tau-\alpha)\, d\alpha \Big\}.$$

*b.* Dans le cas du modèle particulier considéré dans ce paragraphe (emploi des fonctions $\varphi$), on peut (utilisation des simplifications techniques introduites par l'usage des corrélateurs binaires) remplacer X (et Y) par $\underline{X}$ (et $\underline{Y}$) qui valent 0 ou 1 selon que X (ou Y) sont nuls ou différents de zéro. Les méthodes qui conduisent à (2) donnent, au prix de quelques généralisations, la nouvelle fonotion caractéristique. A titre d'exemple d'application, on trouve alors, pour $|t - t'| > \delta$ :

$$E\{\underline{X}(t)\, \underline{Y}(t+\tau)\} = \{e^{\rho_0\delta[\delta p_\mu p_\nu g(\tau) - p_\nu - p_\mu]} - 1\} - \{e^{-\rho_0 \delta p_\nu} - 1\} - \{e^{-\rho_0 \delta p_\mu} - 1\}.$$

Naturellement, pour $\rho_0 \delta p_\mu \ll 1$ et $\rho_0 \delta p_\nu \ll 1$, $E\{\underline{X}(t)\, \underline{Y}(t+\tau)\}$ s'identifie avec $E\{X(t)\, Y(t+\tau)\}$.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(*Institut d'Études nucléaires de l'Université d'Alger.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur la stabilisation des alimentations de tension continue.* Note (*) de MM. **Étienne Cassignol**, **Georges Giralt** et **Yves Sevely**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs proposent le diagramme fonctionnel d'un stabilisateur de tension, étudient le système sous les angles asservissement et régulateur et en déduisent pour le fonctionnement à vide et en charge des procédés commodes de stabilisation.

Une alimentation stabilisée peut, sous sa forme la plus générale, être représentée conformément à la figure 1.1 où l'on reconnaît en $V_1$ la tension de la source continue non stabilisée, en $V_2$ la tension stabilisée, en RS et RP les régulateurs série et parallèle.

Sur la figure 1.2 on a représenté le diagramme fonctionnel correspondant, où ne figure qu'un seul régulateur série, avec son amplificateur en tension $G_v$ et sa source de référence $V_r$. Ce faisant, on ne limite pas pour autant la généralité du schéma, car un régulateur parallèle d'impédance d'entrée $R_e$ dont l'amplificateur de courant a pour gain $G_c$ est équivalent à un régulateur série de gain en tension $G_v = (R/R_e)\,G_c$.

A partir de ce schéma on obtient l'équation de fonctionnement de l'alimentation stabilisée

$$V_2\left[1+\frac{R}{Z_0}+HG_v\right]=V_1-RI_2+G_vV_r. \tag{1}$$

Du point de vue asservissement, la fonction de transfert de l'alimentation fonctionnant à vide est

$$\left[\frac{\Delta V_2}{\Delta V_r}\right]_{\Delta V_1=0}=\frac{G_v}{1+\dfrac{R}{Z_0}+HG_v}. \tag{2}$$

Du point de vue régulateur, c'est-à-dire pour $\Delta V_r = 0$, on aura

$$\left(\frac{\Delta V_2}{\Delta V_1}\right)_{\Delta I_2=0}=\frac{1}{A}=\frac{1}{1+\dfrac{R}{Z_0}+HG_v}, \tag{3}$$

$$-\left(\frac{\Delta V_2}{\Delta I_2}\right)_{\Delta V_1=0}=r=\frac{R}{1+\dfrac{R}{Z_0}+HG_v}; \tag{4}$$

A étant le coefficient de régulation amont;

$r$ la résistance de sortie de l'alimentation.

Pour $Z_0=\infty$, et en l'absence de circuits correcteurs, le système sera instable car les performances de l'alimentation nécessitent un gain en boucle ouverte élevé, donc un nombre d'étages d'amplification également élevé. La somme des déphasages dus à chaque étage sera à l'origine des oscillations. Le lieu de transfert sera représenté par une courbe ayant l'allure figurée en 2.1 *a*. Pour rendre l'alimentation utilisable, on peut

songer à mettre entre ses bornes de sortie une capacité $C_0$ telle que la courbe laisse à gauche le point $-1$, une capacité étant, de toute façon, nécessaire pour la régulation en haute fréquence. Mais il faut éviter que la valeur de cette capacité conduise à un lieu de transfert tel que 2.1 *b*. Les performances de l'alimentation seraient dans ce cas traduites par les courbes 2.2 *b* et 2.3 *b* obtenues à partir de (3) et (4) où $Z_0$ comprend en particulier $jC_0\omega$. Elles sont très mauvaises : pour la pulsation $\omega_0$ où le lieu passe par l'origine l'impédance de sortie est égale à l'impédance série

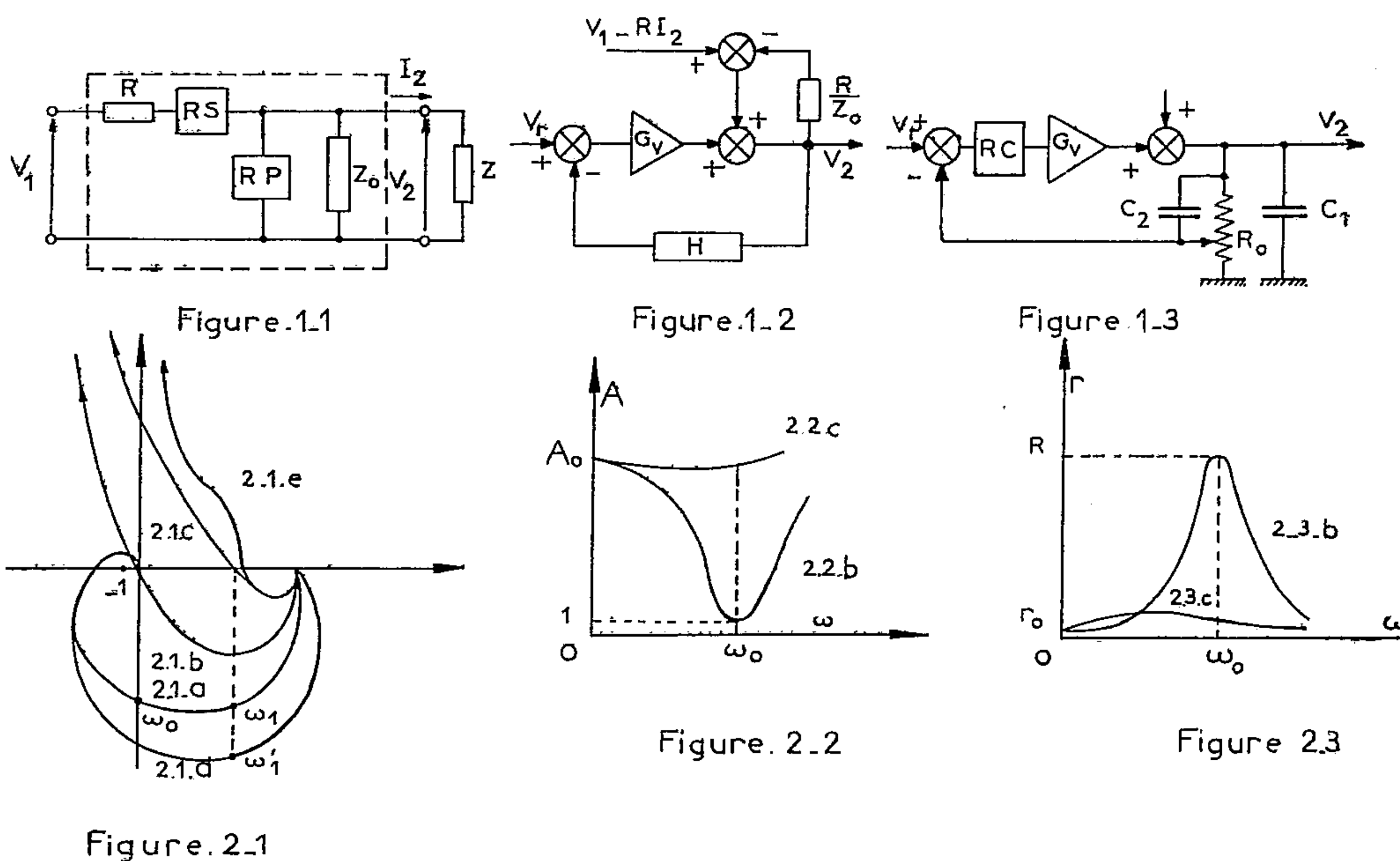



Figure 1-1 Figure 1-2 Figure 1-3

Figure 2-1 Figure 2-2 Figure 2-3

de l'alimentation, laquelle, aux environs de cette fréquence, n'est donc plus stabilisée.

La chute du coefficient de régulation amont serait moins gênante car la présence d'un filtre après la cellule redresseuse limite, de toute façon, la bande passante de l'alimentation vis-à-vis des perturbations amont.

On choisira donc la capacité de valeur $C_1$ telle qu'on ait un lieu de transfert ayant l'allure 2.1 *c*. A et *r* sont alors représentés par les courbes 2.2 *c* et 2.3 *c*.

Toutefois, il faut noter qu'une charge constituée de capacités et d'inductances peut annuler pour une certaine bande de fréquence l'action de $C_1$. Il est, par suite, absolument nécessaire lorsque le système doit alimenter une charge quelconque de satisfaire à la condition : $1 + \mathcal{R}_e[HG(\omega)] > 0$. Cette inégalité constitue évidemment une condition suffisante de stabilité. Il en résulte que l'insertion d'un réseau correcteur convenable conduit à un fonctionnement stable sur toute charge passive.

On peut encore améliorer les performances de l'alimentation en tenant compte des deux remarques suivantes :

Considérons le schéma de la figure 1.3, la capacité $C_1$ joue le rôle décrit précédemment. La capacité $C_2$ constitue, avec le pont diviseur $R_0$, un réseau à avance de phase qui transformerait s'il était seul, la courbe 2.1*a* en la courbe 2.1*d*, son intérêt est qu'il permet de diminuer la valeur de la capacité $C_1$ : en effet, si l'on veut que le lieu de transfert coupe l'axe réel à une certaine distance de l'origine, bien que la quantité $C'_1\,\omega'_1$ soit supérieure à $C_1\,\omega$ on peut faire en sorte que $\omega'_1$ soit bien supérieur à $\omega_1$ pour qu'en définitive on ait $C'_1 < C_1$.

Un autre réseau correcteur (du type à avance-retard) rendrait le maximum de $r$ dont l'ordre de grandeur a été obtenu avec les conditions précédentes, aussi plat que possible, en donnant au lieu de transfert l'allure de la courbe 2.1 *e*.

L'analyse détaillée du fonctionnement en charge est évidemment fonction de la nature de celle-ci. Comme nous l'avons vu, les procédés décrits conduisent à un fonctionnement stable et à bonnes performances sur toute charge passive.

Il faut, de plus, envisager l'hypothèse de l'alimentation d'une charge active susceptible d'osciller lorsqu'elle est fermée sur une impédance de valeur supérieure à $z_0$. La condition de stabilité du système est alors liée à l'inégalité $r < z_0$. Par suite, l'alimentation de toute charge active pose le problème du choix du stabilisateur de tension.

(*) Séance du 8 février 1960.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle de l'E.N.S.E.E.H., Toulouse.*)

THÉORIE DES PLASMAS. — *Étude d'une colonne de plasma alimentée en continu et soumise à un champ électromagnétique : condition d'existence de solutions maxwelliennes non centrées; équations aux densités.* Note (*) de M. **Jean-Michel Dolique**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une colonne cylindrique de plasma binaire, complètement ionisé, est soumise à l'action de champs extérieurs appliqués, constants, axiaux : magnétique $\mathbf{B}_e$ et électrique $\mathbf{E}_e$, uniformes en dehors du plasma. $\mathbf{B}_e$ assure le confinement de la colonne : $\beta$, pression cinétique au « cœur » du plasma (en $r = r_0$, *cf.* ci-dessus)/pression magnétique à l'extérieur, est $< 1$. Ce confinement, toutefois, est imparfait : des particules (électrons et ions) diffusent, perpendiculairement à $\mathbf{B}_e$, i. e. radialement. Si le plasma est alimenté en continu par un pinceau cylindrique axial neutre, de rayon $r_0$, fournissant, par unité de longueur des flux $\Phi_e = \Phi_i = \Phi$ d'électrons et d'ions, un régime permanent peut s'établir. Il est caractérisé au point de vue géométrique par la densité $\mathcal{N}$, au point de vue dynamique par la vitesse de diffusion $\mathcal{V}$.

$\mathcal{N}$ a deux composantes $n_e$ et $n_i$, densités électronique et ionique, fonctions de la seule distance à l'axe $r$ (on pose $\partial/\partial z = 0$, négligeant les effets de bouts). Elles prennent en $r = r_0$ la valeur $n_{e0} = n_{i0}$. Quelles sont leurs variations avec $r$ ? Une frontière apparaît-elle ? Y-a-t-il partout neutralité électrique $[n_e(r) \equiv n_i(r)]$ ? $\mathcal{V}$ à six composantes $v_{e_r}$, $v_{e_\theta}$, $v_{e_z}$, $v_{i_r}$, $v_{i_\theta}$, $v_{i_z}$, fonctions de $r$. Quelles sont leurs expressions, et, en particulier, celles de $v_{e_r}$ et $v_{i_r}$ qui mesurent l'écart au confinement parfait ?

Dans cette première Note, on établit les équations aux densités : on utilise les équations de Fokker-Planck, auxquelles on cherche des solutions maxwelliennes non centrées. Chemin faisant, une condition d'existence de telles solutions apparaît, que n'avait pas mis en évidence K. M. Watson dans un article où il envisageait ce type de solutions (1). Une étude aux premier ordre en $\mathcal{V}$ sera faite dans une prochaine publication, qui permettra de répondre aux questions ci-dessus.

On part des deux équations de Fokker-Planck, électronique et ionique avec des tenseurs de diffusion correspondant aux hypothèses les plus simples : particules de champ non relativistes, non corrélées, dont les trajectoires, assimilées à des droites à l'intérieur de la sphère de Debye, ne sont pas modifiées par la particule test. Les champs électrique $\mathbf{E}$ et magnétique $\mathbf{B}$ introduits sont les valeurs moyennes des champs réels, instantanés, à l'intérieur du plasma, moyennes prises sur un intervalle de temps $\mathcal{T} \gg \tau$, période caractéristique des fluctuations microscopiques de vitesse, au point envisagé. Ce procédé n'est légitime que si $\mathbf{E}_e$ et $\mathbf{B}_e$ sont lentement variables, plus précisément de période $\Theta \gg \mathcal{T}$. La définition de $\tau$ est assez floue, son ordre de grandeur est fixé par $1/\nu_{D_{ei}}$, $\nu_{D_{ei}}$ fré-

quence de relaxation vis-à-vis de la diffusion (en vitesse) des électrons par les ions. On fera les calculs avec $\mathbf{E}_e$ et $\mathbf{B}_e$ constants, les résultats ne sont pas, qualitativement, modifiés, tant que $\Theta \gg \tau$.

On cherche des solutions indépendantes du temps, normales sphériques non centrées dans l'espace hodographe, qu'on peut baptiser « maxwelliennes non centrées ». Les deux équations de transport de la quantité de mouvement se présentent alors, dans un référentiel cylindrique, sous la forme $f(\mathcal{V}) = \mathcal{B}$, où $f$ est une application linéaire de l'espace vectoriel à six dimensions F auquel appartiennent $\mathcal{V}$ et $\mathcal{B}$, sur un espace à cinq. La relation de dépendance linéaire $\mathcal{B} \in f(\mathrm{F})$ s'écrit

$$\begin{aligned}
\partial \equiv - ab(n_i - n_e)\Big[ & bh\mathrm{E}_z\{a^2(n_i-n_e)^2 + b^2\} \\
& + g\{v'_{e_r} n_i abh\mathrm{E}_z + v'_{e_0} h\mathrm{E}_z[n_e a^2(n_i - n_e) - b^2]\} \\
& + \mathrm{G}\{v'_{i_r} n_e abh\mathrm{E}_z + v'_{i_0} h\mathrm{E}_z[n_i a^2(n_i - n_e) + b^2]\} \\
& + g\mathrm{G}\{v'_{e_r} v'_{i_0} ahn_i\mathrm{E}_z - v'_{e_0} v'_{i_0} bh\mathrm{E}_z\}\Big] \\
+ \Big[ & gbn_e v'_{e_z} n_i a\left(\frac{n'_e}{n_e} + \frac{n'_i}{n_i}\right) + \mathrm{G}bn_i v'_{i_z} n_e a\left(\frac{n'_e}{n_e} + \frac{n'_i}{n_i}\right) \\
& - g\mathrm{G}\left\{n_i v'_{e_0} v'_{i_z} an_e\left(\frac{n'_e}{n_e} + \frac{n'_i}{n_i}\right) + n_e v'_{e_z} v'_{i_0} an_i\left(\frac{n'_e}{n_e} + \frac{n'}{n_i}\right)\right\}\Big] \equiv 0,
\end{aligned}$$

où

$$a = \frac{\mathrm{A}}{k^2T^2}, \qquad b = \frac{e\mathrm{B}}{kT}, \qquad g = \frac{m}{kT}, \qquad \mathrm{G} = \frac{\mathrm{M}}{kT},$$

$$h = \frac{e}{kT}, \qquad \mathrm{A} = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^4 \frac{\ln \Lambda}{6\pi^{\frac{3}{2}}\varepsilon_0^2}, \qquad ' = \frac{d}{dr};$$

$e$ et $m$ désignent la charge et la masse de l'électron, M la masse de l'ion (supposé hydrogénoïde), $k$T les températures cinétiques électronique et ionique qu'on suppose égales et indépendantes de $r$. On voit que la neutralité électrique $[n_e(r) \equiv n_i(r)]$ seule n'entraîne pas $\partial \equiv 0$. Il est un cas particulier intéressant où cette intégrale première est satisfaite : c'est le cas des solutions « planes » $v_{e_z} = v_{i_z} = 0$, avec $\mathrm{E}_z = 0$, donc $\mathbf{E}_e = 0$, d'après le théorème de Faraday. On se limite à ce cas. L'élimination de $v_{e_r}$, $v_{e_0}$, $v_{i_r}$, $v_{i_0}$ entre les équations de transport de l'unité et de la quantité de mouvement, conduit alors, une fois $a$ explicité en fonction de $n_e$, à un système différentiel $\mathcal{D}(\mathcal{N})$ qui, couplé aux équations de Gauss et d'Ampère, définit les fonctions $n_e(r)$ et $n_i(r)$.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) *Séminaire sur la physique des plasmas*, 4, Los Alamos, 1955.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Mesure de la densité électronique d'un plasma en évolution. Les dispositifs expérimentaux.* Note (*) de MM. **Terenzio Consoli** et **Michel Dagai**, présentée par M. Francis Perrin.

Les dispositifs expérimentaux qui sont décrits permettent la mesure des densités électroniques dans l'intervalle $10^{16}$ e/m$^3$ à $10^{20}$ e/m$^3$.

*Principe des dispositifs expérimentaux.* — Nous pourrons atteindre la mesure de la rotation du plan de polarisation par la mesure du déphasage que prennent les deux vibrations circulaires incidentes l'une par rapport à l'autre à la traversée du milieu.

Deux cas peuvent se présenter :

— le milieu possède un pouvoir rotatoire indépendant ou qui varie lentement en fonction du temps;

— le milieu possède un pouvoir rotatoire qui varie rapidement en fonction du temps.

Le montage décrit peut être utilisé pour l'un ou l'autre de ces deux cas Il est représenté sur le schéma I.

Le montage est constitué par deux groupes fonctionnels : un groupe hyperfréquence et un groupe changeur de fréquence.

Le groupe hyperfréquence fonctionne sur une longueur d'onde de 4 mm. Un oscillateur délivre une onde entretenue qui attaque un système émetteur constitué par un ensemble cornet-lentille électromagnétique définissant un faisceau électromagnétique de 5° d'ouverture. La lentille, à indice constant est formée de plaques parallèles équidistantes.

Le système récepteur est à symétrie axiale. Il est formé d'une lentille électromagnétique à trous cylindriques (indice constant) d'un cornet de section carrée ou cylindrique et d'un élément séparateur, qui permet la décomposition de l'onde en deux composantes perpendiculaires.

Le groupe changeur de fréquence transmet l'information constituée par la valeur du déphasage des deux composantes, tout en abaissant la fréquence porteuse de cette information, ce qui permet d'appliquer facilement aux plaques verticales et horizontales d'un oscilloscope des tensions qui sont les images des composantes mesurées. On peut ainsi, soit étudier ces composantes en fonction du temps, soit reconstituer l'ellipse de polarisation.

Le montage expérimental représenté (schéma II) permet d'étudier séparément la propagation des deux vibrations privilégiées droite ou gauche et de mesurer leurs indices, soient $n_g$ et $n_d$. Une onde plane de polarisation circulaire gauche ou droite attaque le milieu doué de pouvoir rotatoire. Le système récepteur à symétrie axiale déjà décrit sépare l'onde

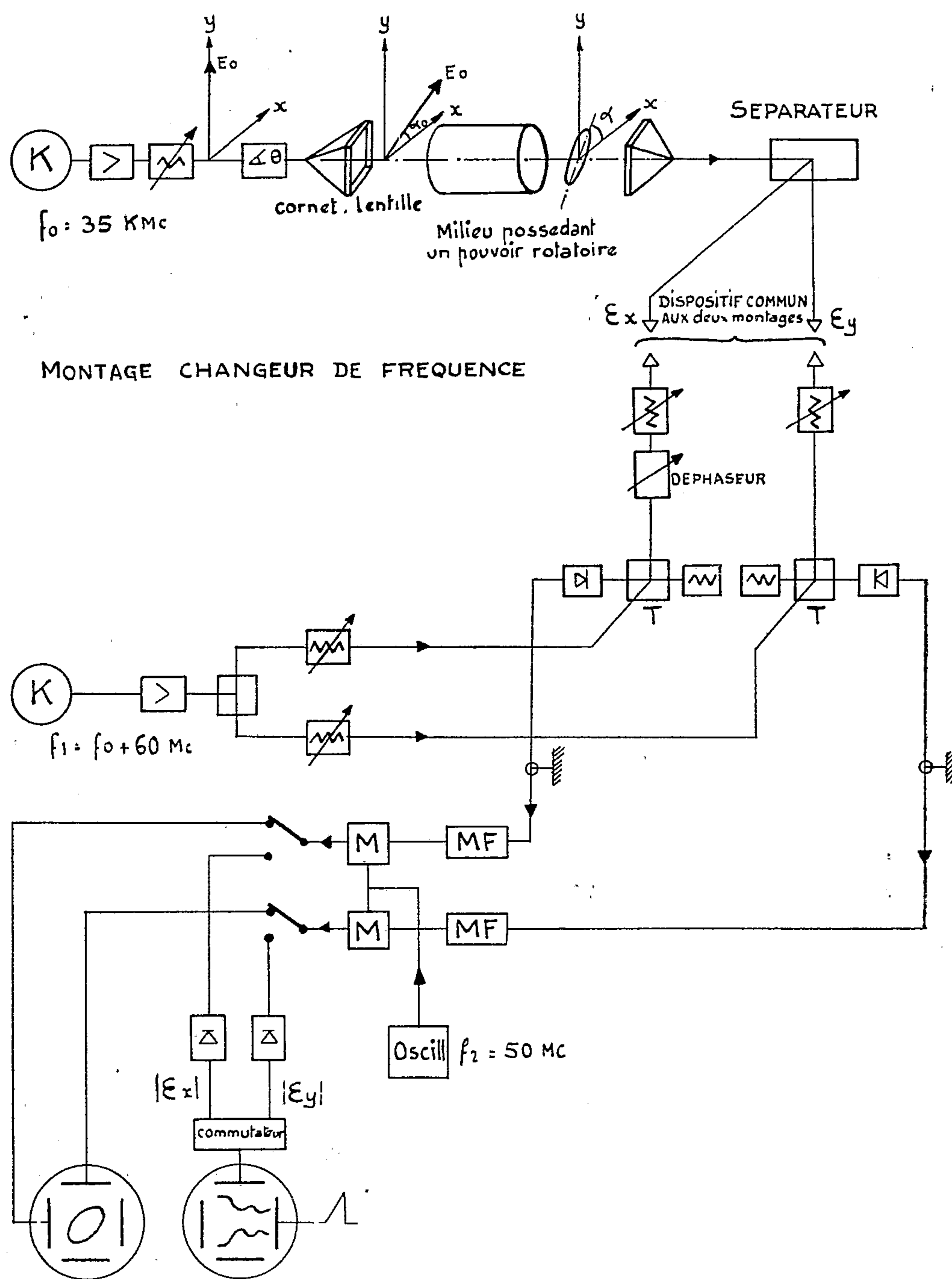



Schéma I. — Mesure de la rotation du plan de polarisation.

en ses deux composantes $E_x$ et $E_y$. Une des deux composantes est utilisée pour constituer un montage interférométrique classique avec le bras de référence R.

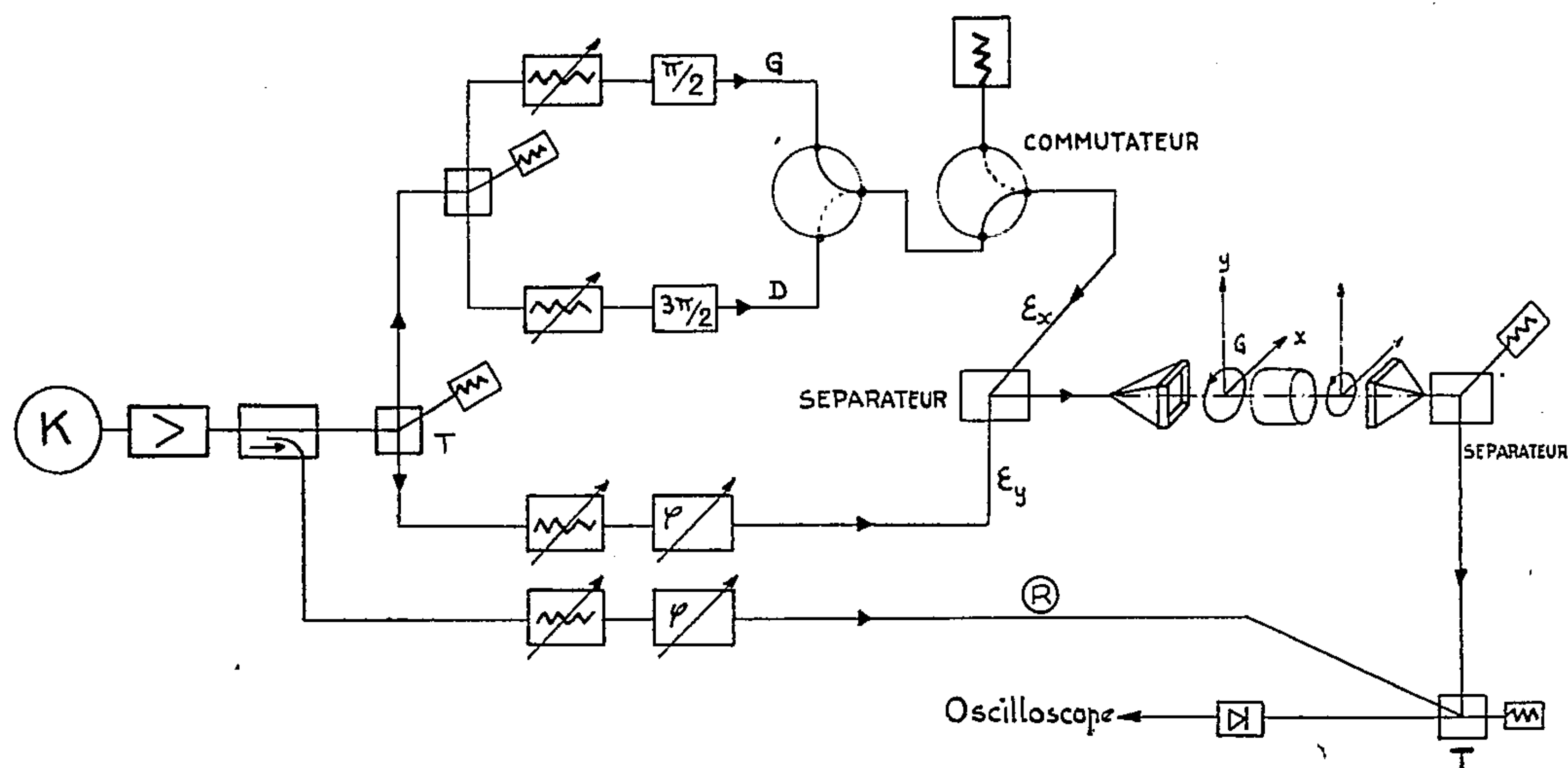


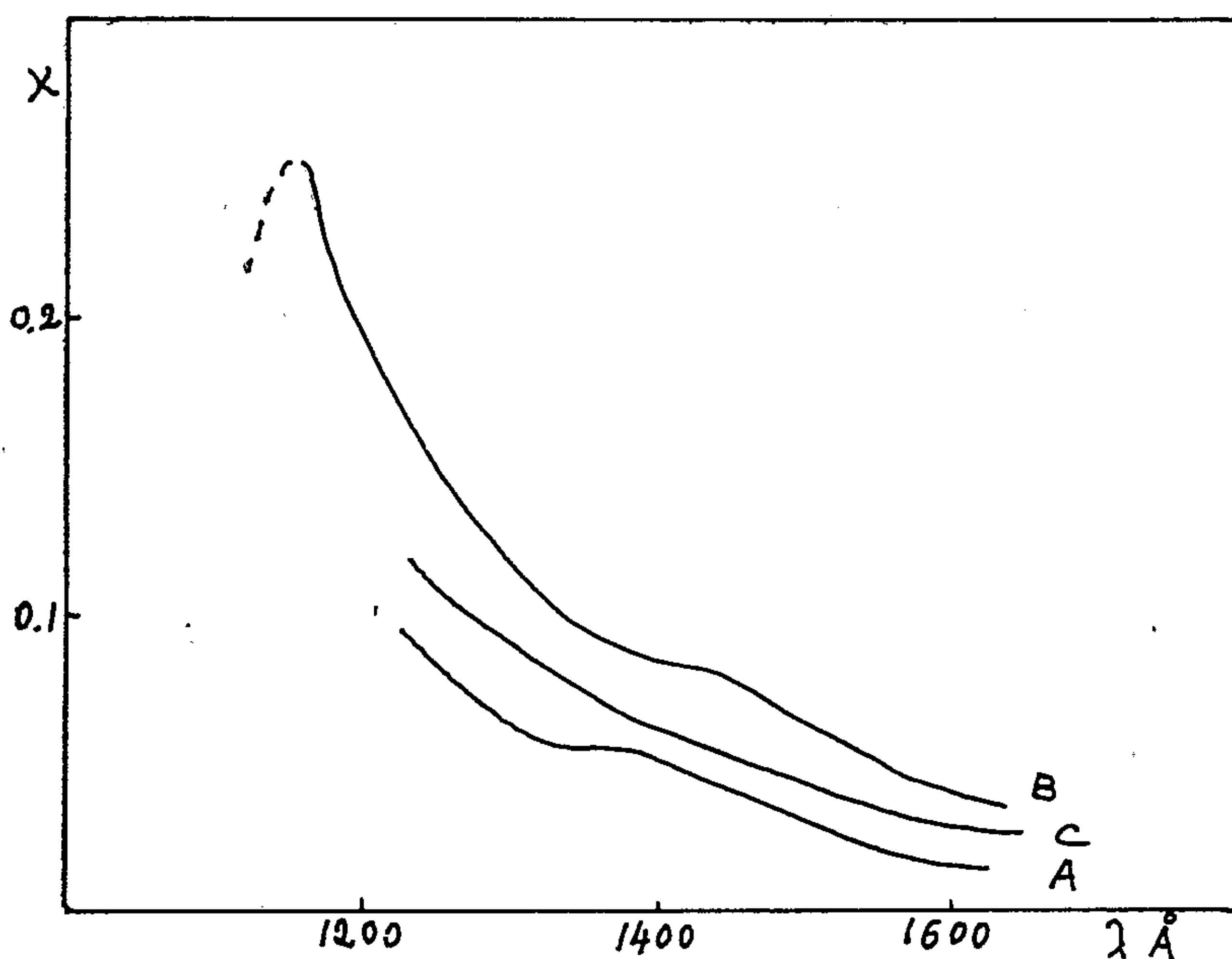

Schéma II. — Mesure des indices $n_g$ et $n_d$.

(*) Séance du 8 février 1960.

OPTIQUE. — *Indice d'extinction de couches évaporées de fluorure de magnésium dans l'ultraviolet lointain.* Note (*) de M^lle **Denise Fabre** et M. **Jacques Romand**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs présentent les valeurs de l'indice d'extinction de couches évaporées de fluorure de magnésium, dans l'ultraviolet lointain, déterminées expérimentalement suivant une méthode classique. Ils obtiennent des résultats différents suivant la nature du support des couches.

A la suite d'une étude du pouvoir réflecteur du fluorure de magnésium dans l'ultraviolet lointain (1000-1700 Å) [1], il nous a paru intéressant de déterminer les valeurs de l'indice d'extinction $\varkappa$ de ce corps, dans ce domaine de longueurs d'onde où Schneider [2] situe sa limite d'absorption.




La méthode classique de mesure de l'indice $\varkappa$ (tel que $n = \nu - j\varkappa$, $n$, indice de réfraction complexe et $\nu$ indice de réfraction) de substances absorbantes, par utilisation de la transmission de deux couches minces évaporées, d'épaisseurs différentes, n'est en principe pas valable lorsque les valeurs de $\varkappa$ (ou plus précisément de $\varkappa/\lambda$) sont faibles, en raison des phénomènes d'interférence dont il faut alors tenir compte. Nous pensons cependant pouvoir l'utiliser dans l'ultraviolet de Schumann, malgré la relative transparence du fluorure de magnésium dans ce domaine de longueurs d'onde. En effet, le faible pouvoir réflecteur intrinsèque de ce corps, dans cette région spectrale (de 3,5 à 8 %) [1], rend négligeables par rapport à celle du premier rayon transmis, les amplitudes des autres rayons devant contribuer à l'interférence. D'ailleurs les courbes de transmission (en fonc-

tion de la longueur d'onde), que nous avons obtenues, ne présentaient effectivement pas d'ondulation. Nous avons donc calculé $\varkappa$ d'après la formule $I = AI_0 \exp(-4\pi\varkappa d)/\lambda$, où $I_0$ représente l'intensité du rayon incident, I celle du rayon transmis, $d$ l'épaisseur et A un terme tenant compte des différentes pertes (réflexions, transmission du support). En admettant que les pertes sont les mêmes pour deux couches d'épaisseur $d_1$ et $d_2$, le coefficient $\varkappa$ est donné par la formule classique

$$\varkappa = \frac{\lambda}{4\pi(d_1 - d_2)} \operatorname{Log} \frac{I_2}{I_1}.$$

Les couches ont été préparées par évaporation thermique, à partir d'une gouttière de molybdène, à une température un peu inférieure à la température de fusion; la gouttière avait été, au préalable, portée à une température élevée, afin de la débarrasser de toutes traces d'impuretés volatiles. Plusieurs couches d'épaisseurs différentes ont été préparées, lors de la même évaporation, en disposant les supports à différentes distances du fluorure de magnésium. A côté de chaque support transparent était juxtaposé un échantillon de pyrex, le premier dépôt étant destiné aux mesures d'absorption, faites à l'aide du monochromateur à vide [3], le second étant utilisé pour les mesures d'épaisseur exécutées par une méthode interférentielle [4]. On a utilisé comme support transparent, d'une part des échantillons de fluorine d'épaisseur 1 mm (ce qui limite les mesures à 1250 Å) et, d'autre part, des films de « parlodion », supportés par des grilles employées en microscopie électronique; on suppose évidemment que le facteur de condensation du fluorure est le même sur le parlodion et sur le pyrex.

La figure ci-dessus représente la variation de $\varkappa$ en fonction de $\lambda$, d'une part dans le cas du support de fluorure (courbe A), d'autre part dans le cas du parlodion (courbe B). L'ensemble des mesures, effectuées sur 12 couches dont les épaisseurs vont d'environ 100 à 2 000 Å, met en évidence une dispersion qui est de l'ordre de 20 % dans la région des courtes longueurs d'onde (vers 1300 Å). Cette dispersion, qui reste plus grande que l'erreur de mesure, peut être imputée à un manque de reproductibilité des couches elles-mêmes. Ce phénomène est plus accusé dans le cas des couches déposées sur parlodion, pour lesquelles, par ailleurs, on trouve une absorption dans l'ensemble plus élevée que pour les couches déposées sur fluorine.

Cet écart est vraisemblablement dû à une différence de structure des couches, celles qui se déposent sur parlodion pouvant être de qualité inférieure, et peut-être légèrement diffusantes. On peut citer, à l'appui de cette explication le fait qu'on observe, pour les couches obtenues sur fluorine (courbe C, même couche que A après un mois), un phénomène de vieillissement avec augmentation de l'absorption. Ce vieillissement est proba-

blement dû à une modification structurale, accompagnée d'adsorption de gaz.

Les valeurs obtenues pour l'indice d'extinction semblent être en accord avec les mesures de Hall (5), qui trouve 0,004 environ à 2 100 Å (limite de ses déterminations), alors que nous trouvons environ 0,01 à 1600 Å pour les couches sur fluorine. Il est à remarquer que les valeurs, ainsi obtenues pour l'indice d'extinction du fluorure de magnésium évaporé, sont très élevées par rapport à celles qui concernent les fluorures à l'état massif cristallisé, par exemple les fluorures de lithium, calcium (6) et baryum (7); à notre connaissance, il n'existe pas de données relatives au fluorure de magnésium cristallisé. Nous nous proposons de compléter ce travail par une étude des autres fluorures, déposés par évaporation, et éventuellement du fluorure de magnésium massif, si nous pouvons nous en procurer un échantillon.

(*) Séance du 8 février 1960.
(1) D. Fabre, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2241.
(2) E. G. Schneider et H. M. O'Bryan, *Phys. Rev.*, 61, 1937, p. 293.
(3) Mme S. Robin, *Rev. Opt.*, 33, 1954.
(4) Tolansky, *Multiple Beam Interferometry*, 147, Clarendon Press, Oxford, 1948.
(5) J. F. Hall Jr, *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, 1957, p. 662.
(6) Mlle A. Gilles, MM. R. Bauple, J. Romand et B. Vodar, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 876.
(7) Mme A. Johannin-Gilles et M. B. Vodar, *Rev. Opt.*, 32, 1953, p. 39.

PHOTOGRAPHIE. — *Étude expérimentale de la tendance vers la loi de Gauss de la transparence en intensité des films photographiques uniformément impressionnés.* Note (*) de M. **Pierre Faure**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne une méthode de mesure permettant l'étude du caractère gaussien de la transparence en intensité des films photographiques uniformément impressionnés. On décrit un appareil appliquant cette méthode et l'on indique les résultats de mesure pour divers films de transparences différentes, explorés avec des plages lumineuses de diverses tailles.

1. *Introduction.* — Dans une Note précédente ([1]), j'ai étudié théoriquement la variation, en fonction de l'aire de mesure, du coefficient de Selwyn ([2]), défini à propos de la granularité des films photographiques. Ce coefficient qui, en principe, dépend de l'aire de mesure $\mathcal{A}$ tend à en devenir indépendant pour des aires suffisamment grandes devant l'étendue du domaine de corrélation de la transparence. Pour des raisons statistiques d'ordre général, on est conduit à penser que, dans les mêmes conditions, la transparence observée $\mathcal{T}_a$ (moyenne de la transparence sur l'aire de mesure $\mathcal{A}$) est gaussienne. J'indique ici des résultats concernant une vérification de ce caractère gaussien reposant sur la comparaison de deux moments de $t_a = \mathcal{T}_a - \overline{\mathcal{T}_a}$.

2. *Méthode de mesure.* — Soit P.P.$(t_a)$ la partie positive de $t_a$. La méthode consiste à comparer entre elles les moyennes suivantes :

$$\alpha = \overline{\text{P.P.}(t_a)} = \frac{\overline{|t_a|}}{2}, \tag{1}$$

$$\beta^2 = \overline{[\text{P.P.}(t_a) - \overline{\text{P.P.}(t_a)}]^2} = \frac{1}{4}\left[2\overline{t_a^2} - \overline{|t_a|}^2\right] \tag{2}$$

et

$$\sigma^2 = \overline{t_a^2}. \tag{3}$$

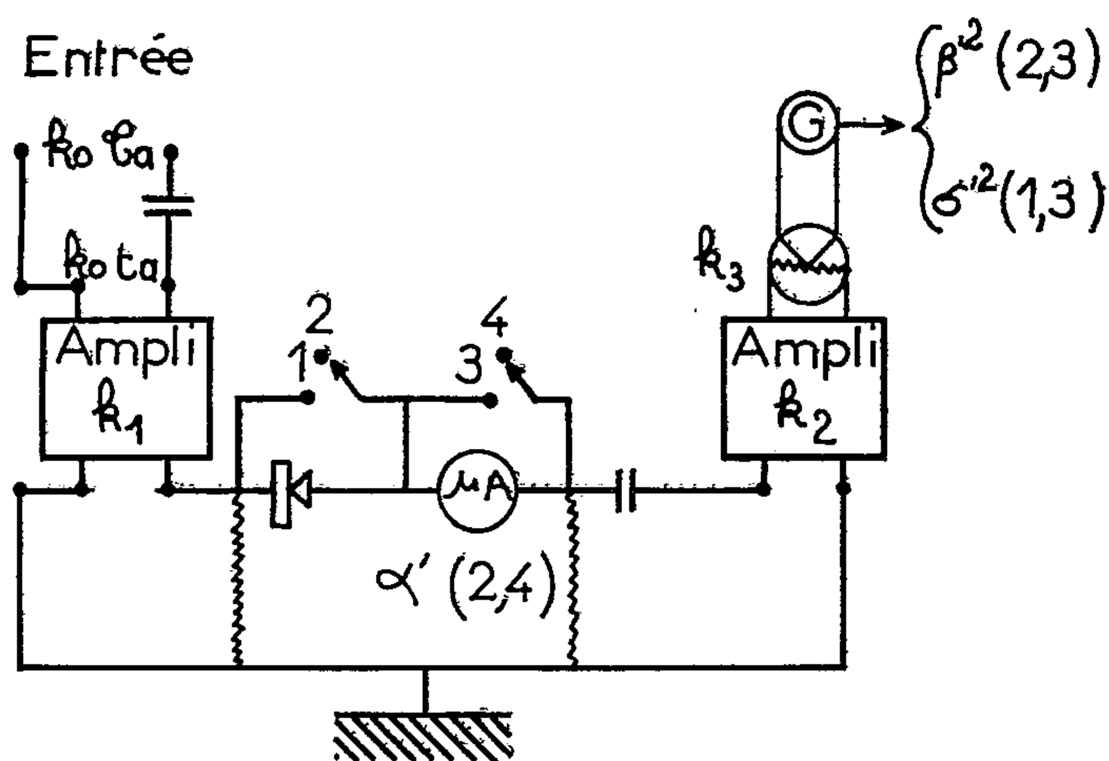
*Si $t_a$ est gaussien,* on doit avoir les relations

$$\alpha = \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}}, \tag{4}$$

$$\beta^2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\pi}\right)\sigma^2. \tag{5}$$

Dans ce qui suit, je décris un appareil permettant de mesurer $\alpha$, $\beta$ et $\sigma$ et d'éprouver les relations précédentes, donc de contrôler le caractère gaussien de $t_a$. On fait défiler le film, développé après avoir été uniformément exposé, à vitesse constante dans le plan de la plage d'éclairage $\mathcal{A}$. Le flux lumineux transmis est transformé, au moyen d'un photomultiplicateur de rapport d'amplification R (en ampères par lumen), en un signal électrique $k_0\mathcal{T}_a$ avec $k_0 = \pi a^2 I_0 R$ ($a$, rayon de la plage $\mathcal{A}$; $I_0$ éclairement sur $\mathcal{A}$). Le schéma

de principe du dispositif radioélectrique (*fig.* 1) montre que le signal $k_0 \mathcal{T}_a$, d'abord centré par un condensateur, est amplifié dans le rapport $k_1$ ; une diode élabore $y = k_0 k_1 \mathrm{P.P.}(t_a)$ et un microampèremètre de constante de temps importante permet, lorsqu'il n'est pas court-circuité, la mesure de $\alpha' = \bar{y}$ [position (2-4) des interrupteurs]. Après élimination de la valeur moyenne et nouvelle amplification de gain $k_2$, le signal est détecté quadratiquement par un thermocouple de gain $k_3$ [en volts/(ampère)$^2$]; d'où le signal de sortie $\beta'^2 = k_2^2 k_3 \overline{y^2}$ [position (2-3) des interrupteurs]. La diode peut être court-circuitée et, alors, le thermocouple indique $\sigma'^2 = k_0^2 k_1^2 k_2^2 k_3 \overline{t_a^2}$ [position (1-3) des interrupteurs].




Si $t_a$ est gaussien, on doit avoir

(6) $$\frac{\sigma'^2}{\alpha'^2} = 2\pi k_2^2 k_3,$$

(7) $$\frac{\sigma'^2}{\beta'^2} = \frac{2\pi}{\pi - 1}.$$

3. *Caractéristiques de l'appareil.* — Le produit $k_1 k_2$ des gains des deux amplificateurs est constant de 12 Hz à 150 000 Hz à 3 db. Des mesures en régime alternatif fournissent $k_2^2 k_3$. L'appareil fournit $\sigma'^2$, $\alpha'$ et $\beta'^2$ et, *si $t_a$ est gaussien,* on doit avoir

(6 *bis*) $$\frac{\sigma'^2}{\alpha'^2} = 4,05.10^{-2},$$

(7 *bis*) $$\frac{\sigma'^2}{\beta'^2} = 2,93.$$

Une discussion sur la précision et notamment sur l'influence des bruits parasites montre que, dans les conditions expérimentales, $\sigma'^2/\alpha'^2$ est mal connu, tandis que l'erreur sur $\sigma'^2/\beta'^2$ reste de l'ordre de 6 à 7 % environ. C'est donc le critère (7 *bis*) que j'ai utilisé pour éprouver le caractère gaussien.

4. *Résultats expérimentaux.* — Les mesures ont porté, soit sur des films

Kodak Tri X, soit sur des films Kodak Plus X. Les diamètres $2a$ de la plage éclairée ont varié de 0,2 à 2 mm. Pour ces dimensions des plages d'éclairage, les écarts à la loi de Gauss ne se manifestent que pour les très grandes valeurs de $\overline{\mathcal{T}}_a$ (disons supérieures à 0,85); pour les valeurs plus faibles, il n'y a pas d'écarts sensibles à la formule (7 *bis*); il y a alors beaucoup de grains dans la tache exploratrice, ce qui rend le caractère gaussien naturel; je donne, ci-dessous, à titre d'exemple, les valeurs de $\sigma'^2/\beta'^2$ relatives à deux films dont l'un met en lumière la tendance vers la loi de Gauss lorsque $2a$ croît tandis que l'autre a pratiquement atteint l'aspect gaussien pour toutes les valeurs de $2a$ considérées :

| $2a$ (mm) | 0,2. | 0,3. | 0,4. | 0,6. | 1. | 2. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Film Tri X : $\overline{\mathcal{T}}_a = 0,95$ | 1,86 | 1,98 | 2,16 | 2,29 | 2,45 | 2,50 |
| Kodak Plus X : $\overline{\mathcal{T}}_a = 0,89$ | 2,87 | 2,96 | 2,83 | 3,07 | 2,71 | 2,87 |

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) P. FAURE et M. SAVELLI, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2371.

(2) E. W. SELWYN, *Phot. J.*, 75, 1935, p. 571.

*(Institut d'Études nucléaires de l'Université d'Alger.)*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude, par spectrographie d'absorption infrarouge, de quelques iodates anhydres et hydratés.* Note (*) de M^lle **Claude Rocchiccioli**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les ions $IO_3^-$ ont la forme de pyramides de symétrie $C_{3v}$. On a identifié leurs vibrations fondamentales dans leurs spectres d'absorption infrarouge. Les spectres des iodates hydratés présentent des bandes supplémentaires, pouvant parfois être attribuées à la rotation gênée de l'eau.

Nous avons étudié quelques iodates métalliques, entre 300 et 1800 $cm^{-1}$, par spectrographie d'absorption infrarouge à l'aide de spectrographes Perkin-Elmer, à simple et à double faisceau, équipés de prismes en bromure de césium et chlorure de sodium.

Les spectres de rayons X indiquent que les iodates se présentent comme les bromates et les chlorates; l'anion $IO_3^-$ possède une forme pyramidale [1]. De même, en diffusion Raman, on a fait les attributions suivantes, dans l'hypothèse de la symétrie $C_{3v}$ : $\nu_1$ 790, $\nu_2$ 360, $\nu_3$ 820 et $\nu_4$ 326 $cm^{-1}$ [2] (spectre d'une solution d'iodate calcalin).

En absorption infrarouge, nous arrivons aux résultats consignés dans le tableau suivant; les nombres d'ondes sont en $cm^{-1}$.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Na... | 325 (F) | 350 (F) | 372 (F) | 509 (f) | 571 (F) | 740 (F) | 770 (TF) ' | | 787 (f) | 804 (m) | |
| K.... | 327 (F) | 351 (F) | | | | 738 (tf) | 755 (F) | | | 798 (m) | |
| Li... | | | | | | | | | 784 (F) | | |
| Mg... | 335 (F) | 357 (F) | 415 (f) | 460 (m) | 546 (m) | | 766 (F) | | 788 (m) | 808 (m) | |
| Ca... | 325 (F) | 351 (F) | 373 (F) | 521 (m) | 548 (m) | | 746 (F) | 759 | 771 777 | 789 816 | 827 837 |
| Sr... | 325 (F) | 371 (F) | 391 (F) | | 557 (F) | | 750 (F) | | 785 (m) | 812 (m) | 823 (f) |
| Ba... | 315 343 | 362 (F) | 382 (F) | | | | 752-762 (F) | | 785 | 803-808 (m) | |
| Cu... | 339 (f) | 357 (f) | 381 (m) | 445 (F) | 592 (f) | | 725-743 (F) | | 765 | 798 | |
| Ag... | 330 (F) | 359 (F) | 393 (m) | | | | 698-710 (F) | | 743 (F) | 768 (F) | |
| Zn... | 328 (F) | 389 (F) | | 426 (F) | | | 765 (F) | | 790 (m) | 840 (f) | |
| Cd... | 325 (F) | 345 (m) | 365 (F) | 409 (F) | | | 765 (F) | | 785 (f) | 806 (m) | |
| Mn... | 326 (F) | 374 (F) | 406 (F) | | | | 770 (F) | | | 828 (f) | |
| Ni... | 330 (F) | 372 (m) | 405 (F) | 448 (F) | 497 (tf) | | 763 (TF) | | | 804 (m) | |
| Co... | 330 (F) | 355 (F) | 395 (f) | 446 (F) | 494 (f) | 582 (m) | 753 (F) | | 777 (m) | 802 (m) | 814 (m) |
| Pb... | 324 (F) | 374 (F) | | | | 695 | 711 | 745 | 763 | 789 (F) | |

Il apparaît beaucoup plus de bandes que la théorie n'en laisse prévoir. (symétrie $C_{3v}$, quatre vibrations fondamentales).

L'iodate de potassium, qui cristallise anhydre, présente un spectre assez simple. On peut vraisemblablement faire les attributions suivantes : $\nu_1$ 755, $\nu_2$ 351, $\nu_3$ 798 et $\nu_4$ 327 $cm^{-1}$. Les nombres d'ondes de $\nu_2$ et $\nu_4$ sont en bon accord avec les données Raman, mais les valeurs obtenues pour $\nu_1$ et $\nu_3$ sont plus basses. Il peut malgré tout, y avoir une différence, car les spectres Raman concernent la solution.

L'iodate de sodium a un spectre beaucoup plus complexe. On peut expliquer les bandes 372, 740 et 787 $cm^{-1}$ par l'effet du couplage (il y a

quatre molécules dans la maille), mais non les bandes 509 et 571 $cm^{-1}$. Or, l'iodate de sodium cristallise avec une molécule d'eau. Par déshydratation, les bandes 509 et 571 $cm^{-1}$ disparaissent. Par deutération, elles se déplacent à 418 et 445 $cm^{-1}$. On peut donc penser que ces deux bandes sont des bandes de rotation gênée de l'eau.

L'iodate de lithium a une structure qui diffère fondamentalement de celle des autres iodates alcalins, par l'absence d'ions $IO_3^-$ séparés. On n'observe qu'une seule forte bande à 784 $cm^{-1}$.

Les iodates alcalino-terreux sont tous cristallisés avec de l'eau : $Mg(IO_3^-)_2.4\,H_2O$, $Ca(IO_3^-)_2.6\,H_2O$, $Ba(IO_3^-)_2.H_2O$ et $Sr(IO_3^-)_2.H_2O$. Les spectres des iodates de baryum anhydre et hydraté sont absolument identiques. On peut penser que les dédoublements observés sont provoqués par des couplages, et que $\nu_1$ donne naissance à l'ensemble 752-762 $cm^{-1}$, $\nu_2$ à 362-282 $cm^{-1}$, $\nu_3$ à 785-803-808 $cm^{-1}$ et $\nu_4$ à 315-343 $cm^{-1}$. Les trois autres iodates présentent des spectres beaucoup plus compliqués, avec en particulier, des bandes parasites entre 400 et 650 $cm^{-1}$. Après déshydratation, ces bandes supplémentaires sont éliminées.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mg .......... | 329 | 363 | 398 | 422 | - | - | 774 | 808 $cm^{-1}$ |
| Ca........... | - | - | - | - | - | 744 | 770 | 795 » |
| Sr........... | 329 | - | 385 | 418 | - | - | 762 | 790 » |

Ces spectres peuvent mieux se comparer à celui de l'iodate de potassium, avec $\nu_1$ 760 à 775 $cm^{-1}$, $\nu_2$ 363 à 385 $cm^{-1}$, $\nu_3$ 795 à 808 $cm^{-1}$ et $\nu_4$ 329 $cm^{-1}$. Voici les renseignements donnés par la deutération : la bande 557 $cm^{-1}$ de l'iodate de strontium monohydraté se déplace par deutération à 445 $cm^{-1}$; on peut penser que c'est une bande de rotation gênée de l'eau; de même les deux bandes 521 et 548 $cm^{-1}$, qui émigrent à 408 et 475 $cm^{-1}$ dans le spectre de l'iodate de calcium hexadeutéré; par contre, les bandes 816-827-837 $cm^{-1}$, qui disparaissent par déshydratation, ne varient pas par deutération. Elles ne sont donc pas dues à l'eau, mais caractérisent le groupement iodate. L'état physique du sel anhydre (obtenu par chauffage de l'hydrate à 250°) est peut-être assez différent de celui du sel hydraté pour provoquer un affaiblissement des bandes (on n'observe d'ailleurs aucune bande dans la région du bromure de césium). Pour l'iodate de calcium, on ne peut faire aucune attribution précise, du moins dans la région des vibrations de valence. Enfin, la bande 546 $cm^{-1}$ de l'iodate de magnésium hydraté ne se retrouve plus dans le corps deutéré. Le spectre obtenu étant défectueux, il paraît difficile de reconnaître la bande déplacée par deutération.

L'iodate de cuivre, hydraté ou anhydre, donne un spectre très riche en bandes. La bande forte de 445 $cm^{-1}$ est peut-être une combinaison entre la bande 339 et une bande de vibration du réseau, vers 100-120 $cm^{-1}$. La possibilité de formation d'un iodate basique expliquerait peut-être la multiplicité des bandes.

L'iodate d'argent présente un spectre assez simple dans la région de basses fréquences : $\nu_2$ donne naissance à l'ensemble 359-393 cm$^{-1}$ et $\nu_4$ à la bande 330 cm$^{-1}$. Dans la région des vibrations de valence, les attributions précises restent numérotées.

Les iodates de zinc, cadmium et manganèse présentent des spectres dont les bandes supplémentaires peuvent s'expliquer par des couplages.

La bande 497 cm$^{-1}$ de l'iodate de nickel hydraté disparaît par déshydratation. Les bandes 405 et 448 cm$^{-1}$ restent, par contre, inchangées. La bande 405 cm$^{-1}$ s'expliquerait par un couplage, et la bande 448 cm$^{-1}$ peut-être par une combinaison entre la bande 330 cm$^{-1}$ et une bande de vibration du réseau vers (120 cm$^{-1}$). De même, pour l'iodate de cobalt, les bandes 494 et 582 cm$^{-1}$ disparaissent par déshydratation, mais non la bande 446 cm$^{-1}$ qui apparaîtrait comme une combinaison entre la vibration 330 et une vibration du réseau.

Enfin, dans le spectre de l'iodate de plomb, $\nu_2$ correspondrait à la bande 374 cm$^{-1}$ et $\nu_4$ à la bande 324 cm$^{-1}$. Mais on ne peut faire aucune attribution précise dans la région des vibrations de valence.

*En résumé,* l'iodate de potassium est le représentant le plus simple de tous les iodates, du point de vue spectrographique. Il permet d'identifier dans son spectre d'absorption infrarouge les vibrations fondamentales de l'ion $IO_3^-$ (symétrie $C_{3v}$) : $\nu_1$ 755, $\nu_2$ 351, $\nu_3$ 798 et $\nu_4$ 327 cm$^{-1}$. Les autres iodates, hydratés, présentent des bandes supplémentaires, qui disparaissent en général par déshydratation. De plus, si elles se déplacent par deutération, elles peuvent représenter des rotations gênées des molécules d'eau.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) MAC GILLAVRY et VAN ECK, *Rec. trav. chim.*, 62, 1943, p. 729; NARAY, SZABO et NEUGEBAUER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1280.

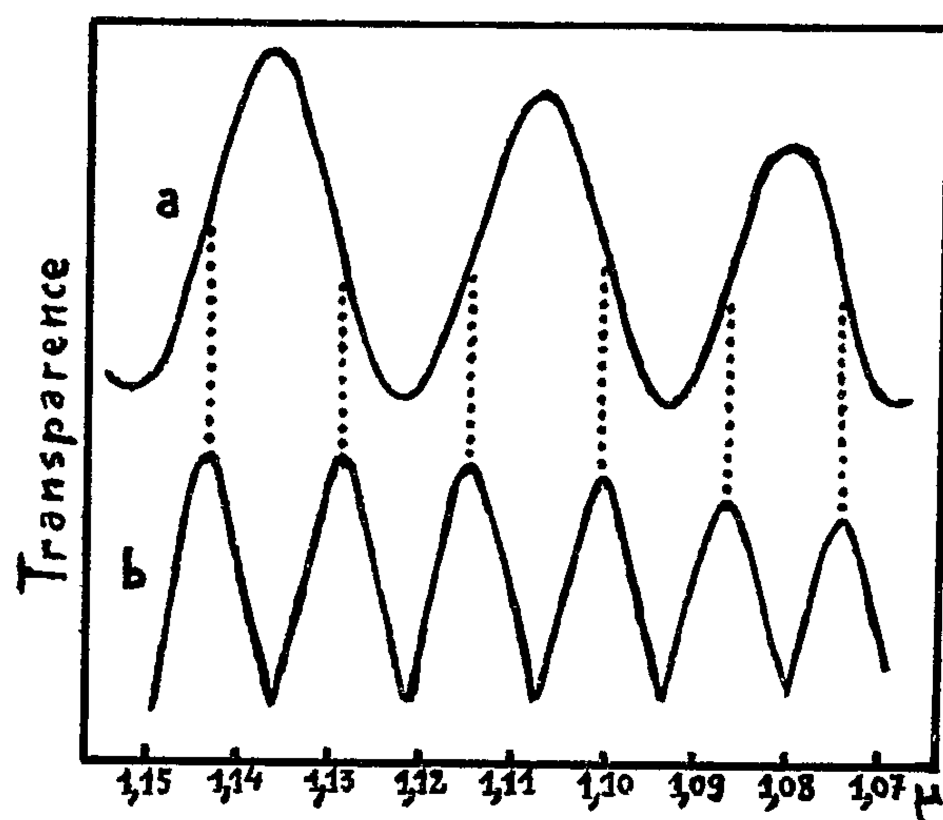
(2) H. SIEBERT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 275, 1954, p. 225-240.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude de la biréfringence, dans le proche infrarouge, du sel de Seignette polarisé électriquement.* Note (*) de M. **Michel-Pierre Bernard**, présentée par M. Jean Lecomte.

Par action d'un champ électrique de 3 000 V/cm sur un monocristal de sel de Seignette, nous avons induit une variation de biréfringence dans le domaine de température compris entre les deux points de Curie — 18 et + 24° C (longueur d'onde, 1,15 μ).

Nous avons étudié, avec un spectrographe à réseau et à miroirs, la biréfringence infrarouge d'un monocristal de sel de Seignette de dimensions 9 × 15 × 11 mm, taillé suivant les axes cristallographiques $x$, $y$, $z$. Les radiations étaient polarisées par un dispositif de Foucault et analysées avec un polariseur à lame de chlorure d'argent.




Courbes I.
Longueur d'onde.
*a*, spectre cannelé ordinaire;
*b*, spectre modulé par signaux carrés.

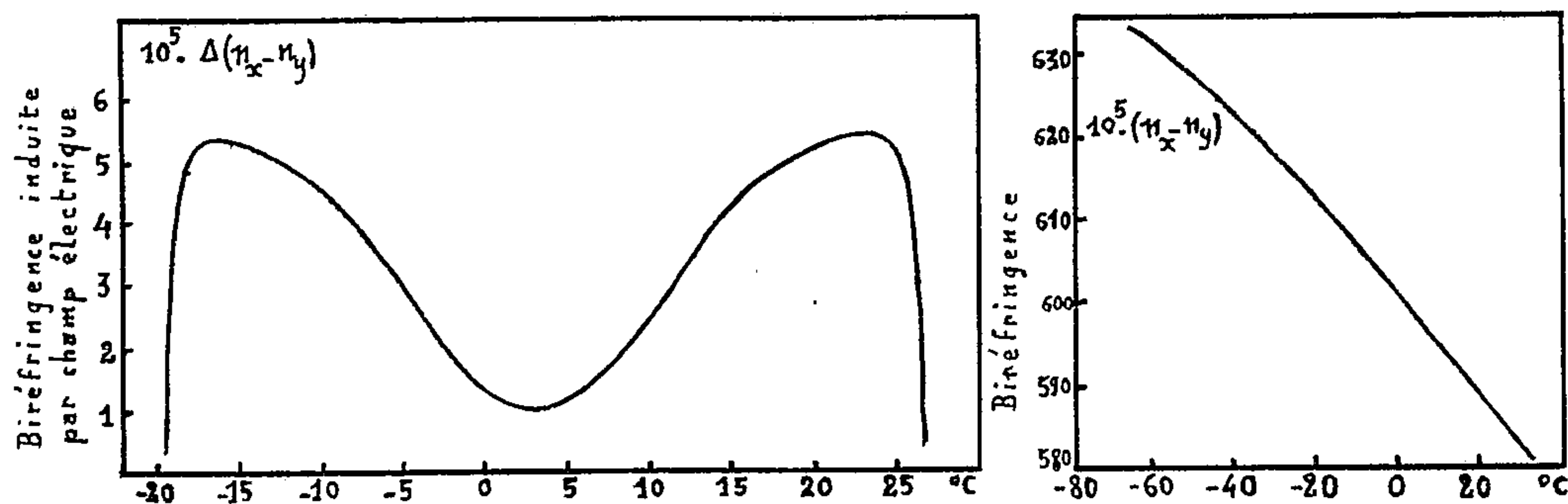
Nous avons choisi la longueur d'onde de 1,15 μ de façon à pouvoir opérer avec un cristal assez épais, sans être gêné par son absorption propre, ce qui arriverait pour des longueurs d'onde plus grandes. D'autre part, pour les longueurs d'onde plus courtes, nous aurions abouti à des franges superposées, qui n'auraient pas pu être séparées, par suite de l'ouverture angulaire du faisceau utilisé. C'est donc dans l'infrarouge, à 1,15 μ, que notre phénomène se présente comme le plus facilement observable.

Après avoir métallisé les faces $yOz$, nous avons excité la ferroélectricité du cristal en appliquant des signaux carrés 0-3 000 V/cm, dont la fré-

quence 130 Hz coïncide avec la fréquence de résonance de notre amplificateur à résistance. Ce système remplace le modulateur de lumière.

La biréfringence $n_x - n_y$ donne, entre polariseur et analyseur croisés à 45° des lignes neutres du cristal, un spectre cannelé, dont l'intensité lumineuse est représentée par une expression de la forme

$$A\left[1 - \cos 2\pi(n_x - n_y)\frac{e}{\lambda}\right].$$




Courbes II.

Variation à différentes températures entre E = 0 et E = 3 000 V/cm de la biréfringence induite.

Variation, à différentes températures, de la biréfringence (sans champ électrique).

Les signaux carrés modulent, entre E = 0 et E = 3 000 V/cm, une expression de la forme

$$A\left|\sin 2\pi(n_x - n_y)\frac{e}{\lambda}\right| 2\pi\frac{e}{\lambda}\Delta(n_x - n_y).$$

Puisque le sinus intervient par sa valeur absolue, on obtient donc, en fonction de la longueur d'onde, un spectre dont les maximums sont deux fois plus serrés que dans le spectre cannelé ordinaire, et qui révèle les variations de $\Delta(n_x - n_y)$ entre E = 0 et E = 3 000 V/cm dans le domaine de ferroélectricité : $-18° \text{C} < \text{T} < +24° \text{C}$.

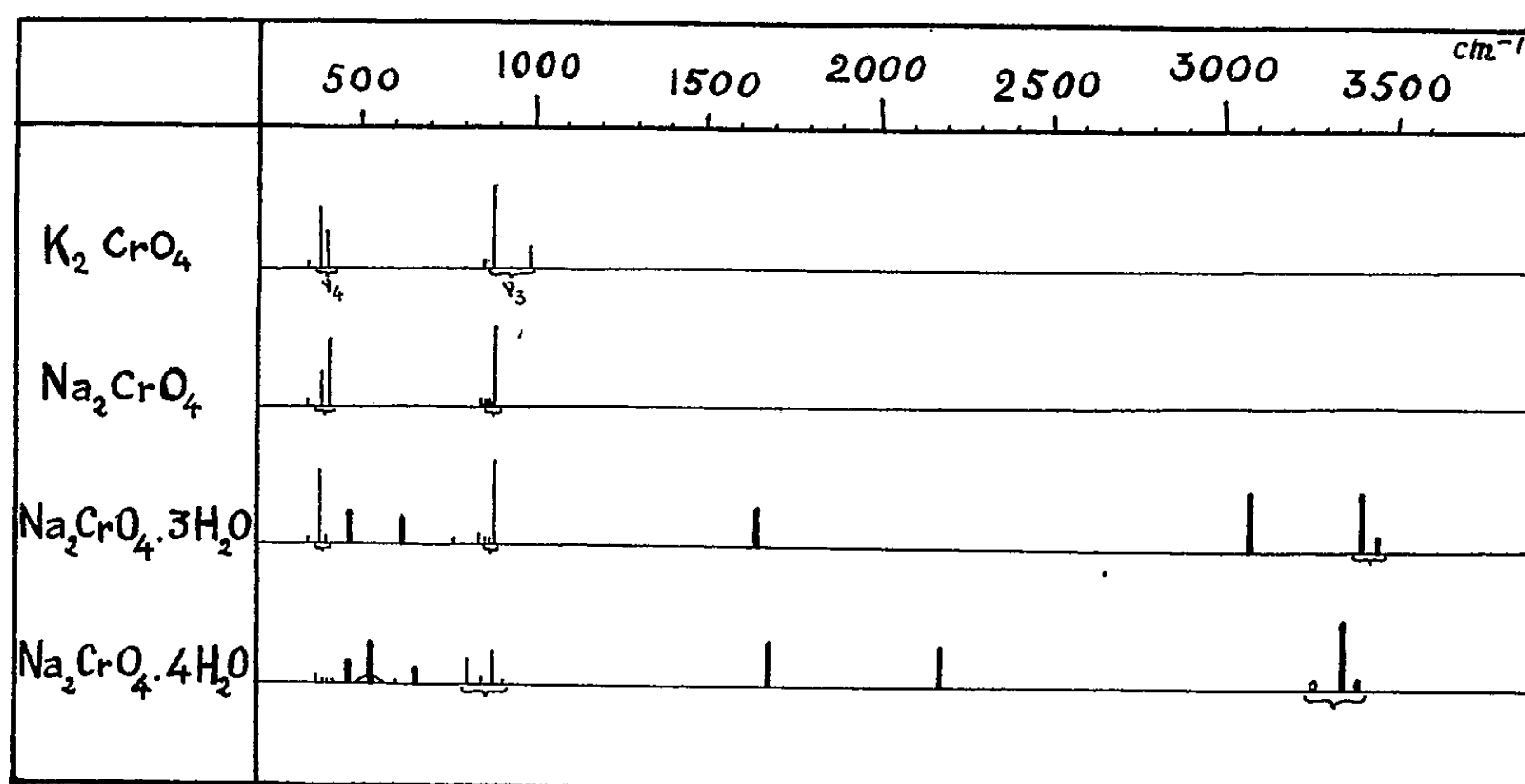
Nous avons aussi tracé, à titre de comparaison, la courbe représentant les variations de $n_x - n_y$ entre — 70 et + 30° C.

(*) Séance du 8 février 1960.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouge de chromates métalliques hydratés. Mise en évidence d'un nouvel hydrate du chromate de sodium.* Note (*) de Mme **Thérèse Dupuis**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'analyse thermogravimétrique du chromate de sodium tétrahydraté met en évidence l'existence d'un nouvel hydrate à $3H_2O$. La comparaison des spectres moléculaires de ces hydrates indique des différences de structure pour l'ion $CrO_4$ suivant la manière dont l'eau est liée au reste de l'édifice.

En étudiant systématiquement, par spectrographie infrarouge, la structure de divers chromates, nous avons remarqué l'aspect très particulier des spectres relatifs au chromate de sodium tétrahydraté courant et au chromate de sodium hexahydraté. Ces spectres sont obtenus entre 3 et 30 μ, par la méthode des poudres, à l'aide de spectrographes Perkin-Elmer double faisceau, modèle 21 C, équipés de prismes en fluorure de calcium, chlorure de sodium et bromure de césium.




Ils s'opposent notamment à celui des chromates de sodium et de potassium par exemple, dont la structure tétraédrique régulière pour l'ion $CrO_4$ est bien établie ([1]), ([2]). Ces divergences portent sur les deux points suivants :

1° les deux bandes très fortes $\nu_3$ et $\nu_4$, à 885 et 390 cm⁻¹, correspondant aux vibrations triplement dégénérées de valence et de déformation du tétraèdre $CrO_4$, sont remplacées par deux successions de bandes moyennes ou faibles à 865, 890 et 915 cm⁻¹ pour $\nu_3$, 380, 400, 410 et 425 cm⁻¹ pour $\nu_4$ ;

2° la présence de l'eau, dans ces deux hydrates, provoque l'apparition de sept bandes supplémentaires dont six se déplacent par deutération

(470, 540, 670, 1670, 2180 et 3350 $cm^{-1}$). Le spectre de la plupart des hydrates, en particulier celui du chromate de calcium à 2 $H_2O$ par exemple, ne présente, en plus des bandes du corps anhydre correspondant, que les trois régions d'absorption de l'eau situées aux environs de 3 350, 1 640 et 560 $cm^{-1}$. Ces deux premières bandes correspondent aux vibrations de valence et de déformation de la molécule d'eau, et la dernière à la rotation gênée de la molécule d'eau.

Par ailleurs, en enregistrant la courbe de thermolyse à l'air du chromate de sodium à 4 $H_2O$ dans un creuset couvert, à la vitesse de chauffe de 200° par heure, nous avons observé, vers 100-110°, la présence d'un palier intermédiaire, correspondant à la composition $Na_2CrO_4.3\,H_2O$. Nous avons préparé un corps de même composition en soumettant le chromate de sodium tétrahydraté (ou hexahydraté) à l'action ménagée du chlorure de calcium anhydre.

Le spectre d'absorption infrarouge de ce nouveau composé trihydraté est assez analogue à celui du chromate anhydre, en dehors des régions de vibration propres de l'eau. Il montre la présence des bandes fondamentales, caractéristiques du groupement tétraédrique régulier $CrO_4$ : $\nu_2$ à 350 $cm^{-1}$, $\nu_4$ à 390 $cm^{-1}$, $\nu_1$ à 845 $cm^{-1}$ et $\nu_3$ à 895 $cm^{-1}$, que nous n'avions pas pu observer avec le chromate de sodium tétrahydraté. Par ailleurs, on note également la présence de cinq bandes dans les trois régions caractéristiques de l'eau.

La préparation du corps deutéré avec trois molécules de $D_2O$, nous a permis de confirmer l'attribution à l'eau de ces bandes. Nous avons pu mettre ainsi en évidence l'existence, dans la molécule de trihydrate, de deux sortes d'eau liées différemment au groupement $CrO_4$. Cet hydrate, stable à l'air sec, est immédiatement transformé en tétrahydrate au contact de l'air ambiant.

L'existence de ce chromate de sodium trihydraté n'avait pas encore été signalée jusqu'à maintenant. Nous pensons cependant qu'il faut lui rattacher le chromate de sodium à 1,5 $H_2O$ décelé par Borchardt [3] au moyen de l'analyse thermique différentielle, et qui ne serait qu'une forme de déshydratation partielle du chromate trihydraté. En effet, en dépit de l'existence d'un petit palier correspondant à la composition $Na_2CrO_4.1,5H_2O$ sur la courbe de thermolyse du trihydrate, on note l'absence de crochet endothermique supplémentaire sur la courbe d'analyse thermique différentielle de $Na_2CrO_4.4\,H_2O$ et l'identité des spectres d'absorption infrarouge des deux produits hydratés, lorsqu'on passe de l'un à l'autre par déshydratation ou hydratation partielle. La principale différence enregistrée se rencontre dans l'intensité des bandes de l'eau.

Dans ces conditions, nous pensons que le chromate de sodium tétrahydraté possède une structure très nettement différente de la structure tétraédrique régulière des chromates anhydres ou du chromate de sodium trihydraté. Peut-être s'agirait-il d'un sel de l'hypothétique acide ortho-

chromique $H_6CrO_6$ ? Cette hypothèse s'accorderait avec l'existence d'une bande assez forte à 2 180 $cm^{-1}$ indiquant la présence de groupements OH fortement associés. Par ailleurs, il convient de la rapprocher des résultats obtenus par Kitrov et Khitrova [4], d'une part, et Reshetnikov et Diogenov [5], d'autre part, qui ont mis en évidence l'existence des deux composés $Na_4CrO_6H_2$ et $Na_6CrO_8H_4$ dans l'étude de l'équilibre $Na_2CrO_4$—NaOH en fonction de la température.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) C. Duval et J. Lecomte, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 249.

(2) T. Dupuis, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3332.

(3) H. J. Borchardt, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 166.

(4) V. A. Khitrov et N. N. Khitrova, *Doklady Akad. Nauk, S. S. S. R.*, 88, 1953, p. 853.

(5) N. A. Reshetnikov et G. G. Diogenov, *Sbornik Statei Obshchei Khim., Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1, 1953, p. 112-125.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,*
*11, rue Pierre-Curie.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Données nouvelles sur la dispersion anormale du platocyanure de calcium.* Note de M. **Claude Moncuit**, transmise par M. Auguste Rousset.

Les constantes optiques du cristal, dans la zone de réflexion sélective, ont été déterminées à l'aide de mesures de facteurs de réflexion et l'on a calculé la force d'oscillateur correspondante.

Le platocyanure de calcium $[Pt(CN)_4]Ca, 5OH_2$ cristallise dans le système orthorhombique [groupe $D_2^3$ ($P\,2_1\,2\,2_1$)]. Il est optiquement positif et le plan des axes optiques est parallèle à (010). La bissectrice aiguë des axes est perpendiculaire à (001), c'est-à-dire parallèle à l'axe *c* [1]. Cet axe joue un rôle privilégié : il est normal aux plans des ions complexes $Pt(CN)_4^{=}$. Cette propriété se retrouve chez d'autres sels ayant une structure similaire, notamment le platocyanure de magnésium. Dans le cas de ce dernier composé, que nous avons étudié précédemment [2], cet axe est en même temps l'axe de symétrie principal, donc l'axe optique du cristal. On peut, dès lors, s'attendre à rencontrer des propriétés optiques très différentes suivant que la vibration lumineuse sera parallèle (indice $\gamma$) ou perpendiculaire (indices $\alpha$ ou $\beta$) à l'axe *c*. H. Brasseur et A. de Rassenfosse [1], qui ont étudié la dispersion des indices de réfraction dans le visible, à partir de 5 000 Å, trouvent une très faible dispersion des indices $\alpha$ et $\beta$ et, au contraire, une forte dispersion de l'indice $\gamma$; ce qui indique, mais seulement dans ce dernier cas, le voisinage d'une région d'absorption.

Cette absorption s'accompagne d'ailleurs d'une réflexion sélective assez marquée. Cependant, les résultats obtenus par S. Yamada [3], au moyen d'une technique microscopique applicable à des monocristaux très petits, indiquent un maximum d'absorption dans le violet avec une valeur du coefficient d'absorption du même ordre de grandeur, aussi bien dans le cas d'une vibration parallèle que dans le cas d'une vibration perpendiculaire à l'axe *c*.

Nous avons donc entrepris de déterminer, dans la région d'absorption, les indices de réfraction *n* et d'extinction *k*, à l'aide de mesures des facteurs de réflexion du cristal au contact de deux milieux d'indice différent, c'est-à-dire de $R_1$, facteur de réflexion au contact de l'air, et de $R_2$, facteur de réflexion au contact d'un milieu d'indice $n' \neq 1$. Le principe de cette méthode a déjà été décrit [2].

L'échantillon utilisé était un monocristal obtenu par évaporation lente d'une solution du composé. Celui-ci a été préparé à partir du tétrachlorure de platine qui, par réaction avec le cyanure de potassium en présence de potasse, donne le platocyanure de potassium. Ensuite, par double décomposition avec le sulfate de cuivre, on obtient le platocyanure de cuivre insoluble. Ce dernier composé est mis finalement à réagir avec une suspension aqueuse de chaux.

On a choisi comme surface réfléchissante une face (100), très soigneusement polie. Les mesures correspondent d'une part à la réflexion d'une vibration perpendiculaire aux plans des ions $Pt(CN)_4^{=}$ (indice $\gamma$), d'autre part à la réflexion d'une vibration parallèle à ces plans (indice $\beta$).

*Vibration perpendiculaire aux plans des ions* $Pt(CN)_4^{=}$. — Les valeurs suivantes résument les résultats obtenus :

| $\lambda$ (Å)... | 4 000. | 4 050. | 4 100. | 4 150. | 4 200. | 4 250. | 4 300. | 4 400. | 4 500. | 4 800. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{1}{\lambda} = \nu'$ ($cm^{-1}$)... | 25 000 | 24 690 | 24 390 | 24 100 | 23 810 | 23 530 | 23 260 | 22 730 | 22 220 | 20 830 |
| $R_1$........... | 0,360 | 0,390 | 0,390 | 0,380 | 0,350 | 0,305 | 0,260 | 0,195 | 0,155 | 0,115 |
| $R_2$........... | 0,290 | 0,290 | 0,275 | 0,245 | 0,200 | 0,155 | 0,115 | 0,065 | 0,040 | 0,020 |
| $n$........... | 1,02 | 1,34 | 1,63 | 2,26 | 3,07 | 3,13 | 2,98 | 2,56 | 2,31 | 2,01 |
| $k$........... | 1,52 | 1,82 | 1,94 | 1,99 | 1,53 | 0,98 | 0,52 | 0,22 | - | - |
| $n^2 - k^2$....... | −1,26 | −1,52 | −1,12 | 1,14 | 7,11 | 8,84 | 8,60 | 6,49 | 5,34 | 4,05 |
| $2nk$......... | 3,10 | 4,86 | 6,31 | 8,97 | 9,38 | 6,14 | 3,10 | 1,16 | - | - |

L'absorption passe par un maximum de 4150 Å (24 100 $cm^{-1}$). Le coefficient d'absorption $\eta = 4\pi k\nu'$ s'élève alors à $6{,}05.10^5$ $cm^{-1}$. A partir de 4 500 Å, $k^2$ devient négligeable et $k$ est trop petit pour être déterminé avec précision par la méthode employée ici. Notons, en outre, qu'au-delà de 5 000 Å, les valeurs de $n$ trouvées, compte tenu du manque de sensibilité de la méthode dans la région de transparence où la réflexion est faible, s'accordent avec les données déjà mentionnées [1].

La connaissance des valeurs de $n$ et de $k$, dans la zone d'absorption, permet de calculer $f$, force d'oscillateur de la transition considérée. Ce calcul s'effectue au moyen des relations auxquelles conduit l'application de la théorie de Drude, explicitées par ailleurs [2]. En affectant de l'indice M l'ordonnée maximale des courbes $n^2 - k^2$ ($\nu'$) et $2nk$ ($\nu'$), et de l'indice $m$ l'ordonnée minimale de la courbe $n^2 - k^2$ ($\nu'$), on a

$$f = [(n^2 - k^2)_M - (n^2 - k^2)_m]\gamma'\nu'_0 \frac{\pi mc^2}{n_0 e^2} = (2nk)_M \gamma' \nu'_0 \frac{\pi mc^2}{n_0 e^2}, \qquad \text{soit} \quad f = A \frac{\pi mc^2}{n_0 e^2}.$$

$n_0$ désigne le nombre d'ions par centimètre cube; $e$ et $m$, respectivement la charge et la masse de l'électron; $c$, la vitesse de la lumière dans le vide; $\gamma'$, la largeur à mi-hauteur (exprimée en nombre d'ondes); enfin $\nu'_0$, le nombre d'ondes propre de la bande d'absorption.

La valeur de $\nu'_0$ s'obtient en déterminant l'abscisse du maximum de la courbe $2nk\nu'$ ($\nu'$). On trouve $\nu'_0 = 23\,950$ $cm^{-1}$.

De la courbe $n^2 - k^2$ ($\nu'$) on déduit $A = 2{,}97.10^8$, tandis qu'avec la courbe $2nk$ ($\nu'$) on trouve $A = 2{,}83.10^8$. Ces deux valeurs, obtenues par l'une et l'autre voie, sont concordantes. Il est toutefois préférable de retenir les résultats fournis par l'évaluation de $(2nk)_M$, ce qui ne fait intervenir qu'un point expérimental au lieu de deux. Soit, finalement

$$(2nk)_M = 9{,}45; \qquad \gamma' = 1\,250 \text{ cm}^{-1}; \qquad \nu'_0 = 23\,950 \text{ cm}^{-1}.$$

En prenant

$$e = 4,8.10^{-10} \text{ u. é. s. C. G. S.}, \quad m = 0,91.10^{-27} \text{ g}, \quad c = 3.10^{10} \text{ cm.s}^{-1}.$$

Sachant, d'autre part, que les dimensions de la maille sont : $a = 17,1$ Å, $b = 19$ Å, $c = 6,6$ Å, et que celle-ci renferme 8 molécules [1], on calcule $n_0 = 3,73.10^{21}$. D'où

$$f \simeq 0,85.$$

Les valeurs de $f$ calculées pour d'autres points expérimentaux confirment ce résultat.

Le calcul d'erreur montre que $\Delta f/f \simeq 2[\Delta(2nk)/2nk] \simeq 60\%$, si l'on évalue les erreurs commises sur $R_1$ et sur $R_2$ à 2 % chacune.

*Vibration parallèle aux plans des ions* Pt $(CN_4^-)$. — De 4 000 à 5 800 Å, $R_1$ reste pratiquement constant. D'autre part, $R_2$ est trop faible pour pouvoir être mesuré. Ceci montre qu'on se trouve dans une région de transparence et que la dispersion de l'indice est insuffisante pour entraîner des variations notables du facteur de réflexion. On a simplement

$$n = \frac{1+\sqrt{R_1}}{1-\sqrt{R_1}}, \quad k \simeq 0; \quad \text{c'est-à-dire avec } R_1 \cong 0,05, \quad n \cong 1,58.$$

Compte tenu du manque de sensibilité de la méthode employée ici, dans cette zone de transparence où le facteur de réflexion est faible et difficile à évaluer avec précision, ce résultat s'accorde avec ceux qui ont été indiqués par ailleurs, à partir de 5 000 Å [1]. Il n'y a pas sensiblement d'absorption de cette vibration dans le visible.

L'origine de la transition étudiée sera discutée dans un Mémoire ultérieur.

(1) H. Brasseur et A. de Rassenfosse, *Mém. Acad. roy. Belgique* (classe des Sciences), 16, 1937.

(2) C. Moncuit, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2526.

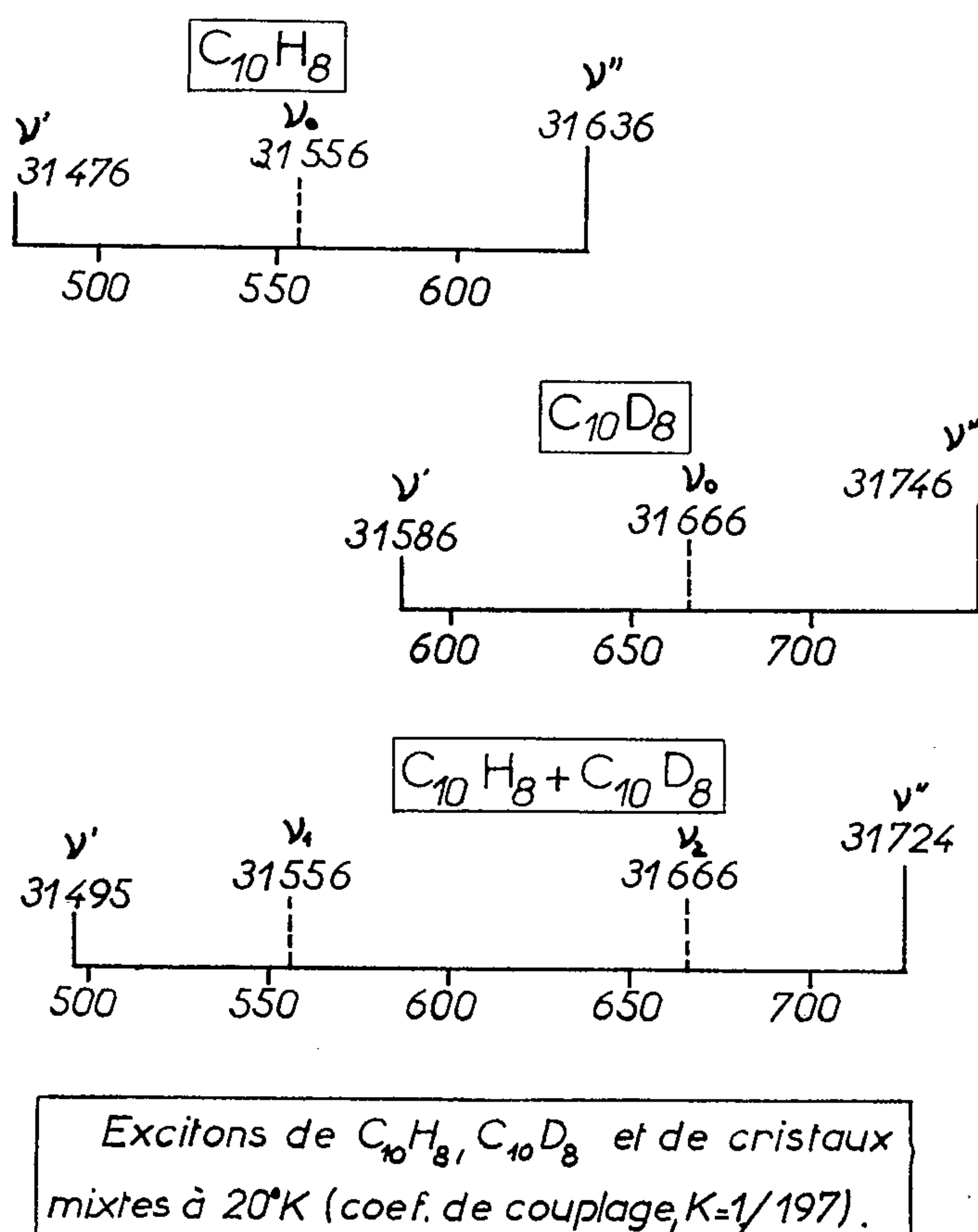
(3) S. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 24, n° 3, 1951, p. 125.

(*Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Un modèle classique simple de l'exciton organique.* Note de M<sup></sup>lle **Andrée Ciais**, transmise par M. Auguste Rousset.

La théorie du couplage appliquée aux cristaux organiques purs permet de déterminer le coefficient de couplage K. Cas des cristaux mixtes. Détermination de la vitesse de propagation de l'excitation.

On appelle exciton des cristaux organiques le phénomène de délocalisation de l'énergie d'excitation par résonance intermoléculaire; cet effet, prévu par Frenkel ([1]) et étudié théoriquement par de nombreux auteurs s'explique généralement en utilisant la théorie quantique ([2]), ([3]), ([4]).




Excitons de $C_{10}H_8$, $C_{10}D_8$ et de cristaux mixtes à 20°K (coef. de couplage, K=1/197).

Expérimentalement, le phénomène se traduit par la séparation du niveau excité de la molécule libre en plusieurs composantes; la théorie des groupes donne la polarisation de chaque composante par rapport aux axes de symétrie du cristal. On trouvera les résultats expérimentaux concernant le benzène et le naphtalène dans les Mémoires cités : ([5]), ([6]), ([7]), ([8]), ([9]).

La théorie quantique étant d'un maniement délicat, donne souvent,

suivant les hypothèses simplificatrices adoptées, des résultats totalement différents, tant en ce qui concerne les énergies que les polarisations. J'ai pensé qu'il pouvait y avoir intérêt à développer une théorie classique afin de faire comprendre simplement le phénomène de l'exciton organique. Il n'est évidemment pas question ici de l'exciton « quasi hydrogénoïde ».

J'ai choisi le cas plus simple des cristaux de naphtalène qui ne contiennent que deux molécules par maille; la maille appartient au groupe fini de symétrie $C_{2h}$.

Supposons que la résonance n'ait lieu qu'entre molécules voisines, et soit $\nu_0$ la fréquence de la transition électronique de la molécule en solution [cette fréquence est différente de celle de la molécule libre à cause des effets de voisinage ([10])]. Assimilons les deux molécules à des oscillateurs couplés; la théorie bien connue du couplage indique que la fréquence $\nu_0$ se sépare en deux composantes $\nu'$ et $\nu''$, situées de part et d'autre de $\nu_0$. $\nu'$ et $\nu''$ sont données par les relations

$$\nu'^2 = \nu_0^2(1 - K) \quad \text{et} \quad \nu''^2 = \nu_0^2(1 + K)$$

ou encore

$$(1) \qquad \nu'' - \nu' \# \nu_0 K.$$

*Application au naphtalène :* $\nu_0 = 31556$; $\nu' = 31476$; $\nu'' = 31636$.

*Application au deutéronaphtalène :* $\nu_0 = 31\,666$; $\nu' = 31\,586$; $\nu'' = 31\,746$.

On trouve, par application de la relation (1) : $K = 1/197$ dans les deux cas.

Lorsque les oscillateurs ne sont pas accordés, on doit utiliser les relations bien connues suivantes :

$$(2) \qquad \nu'^2 = \nu_1^2\left[1 - \frac{K^2\nu_2^2}{\nu_2^2 - \nu_1^2}\right] \quad \text{et} \quad \nu''^2 = \nu_2^2\left[1 + \frac{K^2\nu_1^2}{\nu_2^2 - \nu_1^2}\right];$$

$\nu'$ et $\nu''$ sont les deux fréquences perturbées; $\nu_1$ et $\nu_2$ les deux fréquences propres.

Pour vérifier les relations (2), j'ai étudié le spectre d'absorption du cristal mixte contenant autant de naphtalène que de deutéronaphtalène :

$$\nu_1 = 31\,556 \quad \text{et} \quad \nu_2 = 31\,666 \text{ cm}^{-1}.$$

On trouve, en utilisant la valeur de K précédemment calculée et les relations (2) :

$$\nu' = 31\,497 \quad \text{et} \quad \nu'' = 31\,724 \text{ cm}^{-1}$$

L'expérience confirme remarquablement bien ces prévisions puisqu'on trouve dans le spectre les raies

$$\nu' = 31\,495 \quad \text{et} \quad \nu'' = 31\,724 \text{ cm}^{-1}.$$

Les deux raies de l'exciton du naphtalène pur ainsi que celles du deutéro-

naphtalène ont complètement disparu, ce qui confirme la légitimité du modèle proposé.

J'ajouterai cependant qu'on observe, entre les deux raies précédentes, quelques raies plus faibles qui proviennent sans doute de couplages dans des régions du cristal mixte où l'alternance des molécules de naphtalène et de deutéronaphtalène n'est pas réalisée.

Il serait intéressant d'appliquer le modèle que je propose au cas des cristaux composés de molécules très différentes comme le naphtalène et un méthylnaphtalène.

*Calcul de la vitesse de propagation de l'exciton.* — La théorie du couplage donne immédiatement cette vitesse, ou plutôt la fréquence du passage de l'excitation d'un oscillateur à l'autre. On sait que, dans le cas de deux oscillateurs accordés, cette fréquence, $\nu$, est égale à $K\nu_0$.

Pour le naphtalène, on trouve $\nu = 48.10^{11}\ s^{-1}$.

La vitesse de propagation est donc de l'ordre de 2,4 km/s, si l'on admet une distance intermoléculaire de 5 Å ; cette vitesse est relativement faible.

*Remarque.* — Rappelons une règle générale, conséquence de la théorie du couplage : les fréquences sont toujours situées de part et d'autre des fréquences propres des oscillateurs. C'est bien le cas du naphtalène.

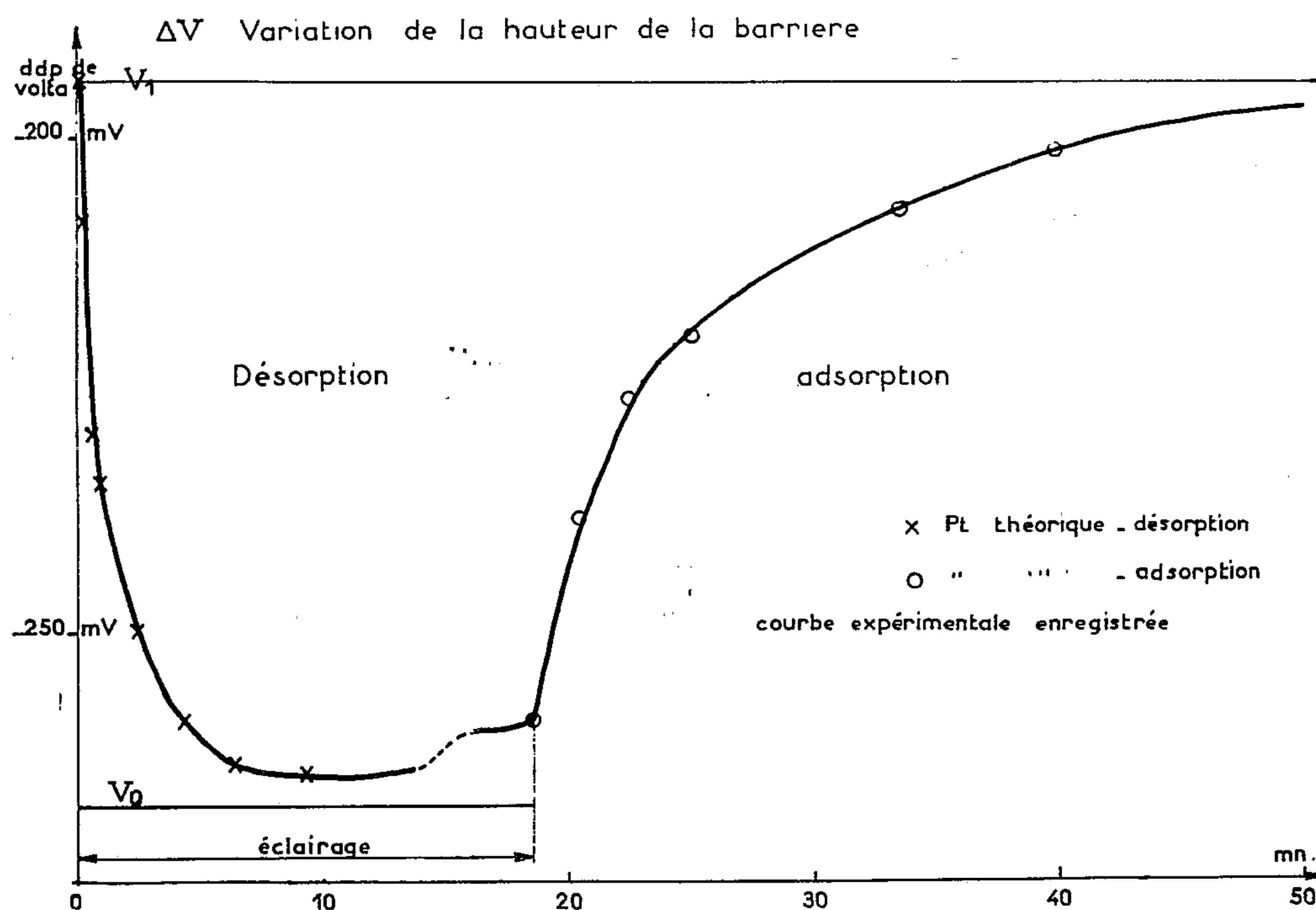
Pour le benzène, la théorie quantique prévoit que les deux composantes de l'exciton sont situées à des fréquences plus basses que celle de la molécule ([4]); il me paraît possible de lever cette difficulté en admettant plusieurs valeurs du coefficient de couplage qui dépend certainement des distances intermoléculaires (4 mol par maille). On doit pouvoir expliquer ainsi les huit composantes trouvées expérimentalement ([9]).

(1) *Phys. Rev.*, 37, 1931, p. 17 et 1276.
(2) Davydov, *J. Exp. Théor. Phys. U. R. S. S.*, 18, 1948, p. 210.
(3) Winston, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 156.
(4) D. P. Craig et Hobbins, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 539, 2302 et 2309.
(5) Brooude, Medvedev et Prikhotjko, *J. Exp. Théor. Phys. U. R. S. S.*, 21, 1951, p. 665.
(6) A. Zmerli, H. Poulet et P. Pesteil, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 29.
(7) A. Prikhotjko, *J. Phys. U. R. S. S.*, 8, 1944, p. 257.
(8) D. S. Mc Clure et O. Schnepp, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1575.
(9) A. Zmerli, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 387.
(10) P. Pesteil et A. Ciais, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1795.

(*Laboratoire de Physique P. C. B.; Faculté des Sciences de Marseille.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude de la chimisorption et de la photodésorption sur titane oxydé.* Note (*) de MM. **Philippe Weulersse**, **Minko Balkanski** et **Pierre Aigrain**, présentée par M. Louis de Broglie.

La mesure de la variation de la différence de potentiel de Volta permet de suivre les processus d'adsorption et d'ionisation de gaz tels que l'oxygène, par exemple sur des couches minces d'oxyde. Les résultats contribuent à la compréhension du mécanisme de la croissance des couches d'oxyde et, éventuellement, à l'établissement de la théorie de l'oxydation commençante et de la catalyse.




Nous avons enregistré en fonction du temps la différence de potentiel de Volta entre une électrode de titane recouvert de la couche d'oxyde qui se forme spontanément dans l'air à la température normale (épaisseur, environ 30 Å) et une électrode de référence en platine. La variation de la différence de potentiel donne la variation de la hauteur de la barrière de potentiel de la surface, si la surface du platine n'évolue pas.

Les mesures donnent directement la variation de la différence de potentiel de Volta $dV$, la variation de la densité M des ions en surface en fonction du temps $dM/dt$ est reliée à la variation de la différence de potentiel de Volta. Lorsqu'on a affaire à un semi-conducteur, tel que l'oxyde de titane, la variation de la densité de charge qui, en fait, détermine le poten-

tiel de surface est liée à l'échange de porteurs libres entre les bandes de conduction et de valence du semi-conducteur et l'atome neutre adsorbé physiquement à la surface. Le bilan de ces transitions qui sont à la base de la chimisorption ou de la photodésorption, se résume dans les quatre points suivants :

1. Transition d'un électron de la bande de conduction sur un atome d'oxygène neutre.

2. Émission spontanée d'un électron piégé sur l'oxygène vers la bande de conduction.

3. Transition d'un trou de la bande de valence sur un ion chimisorbé.

4. Émission spontanée par l'atome neutre d'un trou vers la bande de valence.

Les probabilités des transitions 1 et 3 sont respectivement proportionnelles à la densité d'électrons et de trous en surface. Ces densités dépendent de la hauteur V de la barrière de potentiel de la surface. V étant le potentiel de la surface, rapporté à celui qui existerait à l'intérieur du semi-conducteur, s'il était infini. Les probabilités des transitions 1 et 3 varieraient comme $n_0 \exp - (eV/kT)$ et $p_0 \exp (eV/kT)$ ($n_0$ et $p_0$ sont respectivement les densités d'électrons et de trous dans la masse du semi-conducteur). Les probabilités des transitions 1 et 4 qui correspondent à l'ionisation d'atomes neutres, sont proportionnelles à la densité P de ces atomes (qui peut être prise comme constante à une pression donnée). Les probabilités de transitions des processus 2 et 3 qui correspondent à la neutralisation d'ions sont proportionnelles à la densité M des ions. A l'équilibre thermodynamique, en vertu du principe des bilans détaillés, les processus 1 et 2 qui sont inverses l'un de l'autre se compensent : $(dM_1/dt) + (dM_2/dt) = 0$, pour la même raison $(dM_3/dt) + (dM_4/dt) = 0$. L'oxyde de titane $TiO_2$ étant un semi-conducteur de type $n$ ($n_0 \gg p_0$) l'ensemble des transitions 1, 2. est alors beaucoup plus important que l'ensemble 3 et 4. Lorsqu'on approche de l'équilibre la cinétique d'adsorption est régie par les processus 1 et 2.

Dans le cas d'une couche mince d'oxyde formée sur un métal, la barrière de potentiel est constituée, partie par les donneurs ionisés, partie par deux densités de charge de signe contraire de part et d'autre de la couche d'oxyde. Une petite variation du nombre d'ions chimisorbés provoque une variation égale de charge de l'autre côté de la couche, cette couche se comporte comme un condensateur, nous avons $dQ = e\,dM = C\,dV$ tant qu'il reste des charges à l'interface métal-oxyde. Dans le cas présent, nous pouvons admettre que $dV$ est proportionnel à $dM$.

Les deux effets étudiés sont :

*a. Désorption.* — En éclairant la surface en équilibre par de l'ultraviolet de longueur d'onde ($\lambda < 4\,000$ Å), telle que l'énergie d'excitation soit plus grande que la largeur de bande interdite de l'oxyde (3 eV dans le cas considéré), nous créons une densité Z de paires électrons-trous, ce qui modifie beaucoup la densité de trous ($Z \gg p_0$) et peu celle des élec-

trons ($Z \ll n_0$). Nous avons calculé la nouvelle distribution de trous dans la couche en tenant compte de la diffusion, du champ électrique et de la présence du métal, on trouve une densité en surface $Z \exp(eV/kT)$, la probabilité du processus 3 augmente beaucoup, les ions sont neutralisés, la barrière diminue jusqu'à ce que le potentiel de la surface atteigne une valeur stationnaire $V_0$ où il y a compensation entre les processus 1 et 3. Si l'on suppose que M la densité d'ions chimisorbés varie peu, $dM/dt$ est la somme de deux termes, l'un en $\exp(eV/kT)$, l'autre en $\exp -(eV/kT)$.

En écrivant que pour $V_0$ la vitesse de chimisorption est nulle, il vient

$$\frac{dM}{dt} = -A' \operatorname{sh} \frac{e(V - V_0)}{kT} \qquad \text{ce qui donne} \quad t - t_0 = A \log \operatorname{th} \left[ \frac{e(V - V_0)}{2kT} \right].$$

Cette loi n'est valable qu'au voisinage de l'état d'équilibre, pour une petite variation de V.

*b. Adsorption.* — A l'arrêt de l'éclairage, la surface regagne son état d'équilibre, seuls les processus 1 et 2 interviennent, en supposant encore que M est constant et en écrivant que pour $V = V_1$ la vitesse est nulle, il vient

$$\frac{dM}{dt} = B' \left[ \exp - \frac{e(V - V_1)}{kT} - 1 \right], \qquad t - t_0 = B \left[ \frac{e(V_1 - V)}{2kT} - \log \operatorname{sh} \left\{ \frac{e(V_1 - V)}{2kT} \right\} \right].$$

La figure 1 représente un enregistrement de la variation de la différence de potentiel de Volta pendant et après l'éclairage. On observe une baisse de la barrière pendant l'éclairage (photodésorption) suivie d'une remontée (chimisorption). Nous avons porté les courbes théoriques, les constantes A et B étant calculées à partir de points pris près de l'asymptote, l'accord est bon, sauf pour le début de la désorption où la variation de M et les hypothèses simplificatrices du calcul de la distribution des trous jouent un certain rôle.

Ces résultats confirment la théorie de chimisorption proposée par Aigrain et Dugas [1] et développée ultérieurement par Thuillier [2].

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) P. Aigrain et C. Dugas, *Z. Elektrochem.*, 56, 1952, p. 363; *voir* aussi Hauffe et Engel, *Z. Elektrochem.*, 56, 1952, p. 366.

(2) J. M. Thuillier, *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1958.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Intensité relative de quelques transitions γ de l'actinium* 227. Note (*) de M. **Roger Foucher**, présentée par M. Francis Perrin.

L'intensité relative des rayonnements γ de désexcitation du niveau de particule de 329 keV est mesurée par spectrométrie à scintillation. De cette mesure et de mesures de coïncidences α-γ et γ-γ on déduit une multipolarité probable de quelques transitions γ de l'$^{227}$Ac.

Les énergies des niveaux peuplés par l'émission α de la désintégration du $^{231}$Pa, ainsi que le degré de leur population, sont très bien connus ([1]), ([2]), l'existence d'un rayonnement $E_1$ lent, vraisemblablement dû à la désexcitation d'un niveau d'énergie voisine de 27 keV est assurée ([3]), ([4]), ([5]), le caractère $M_1$, $E_2$ ou $M_1 + E_2$ de la plupart des autres rayonnements est probable ([3]) ainsi que l'existence d'un rayonnement $E_1$ dans le groupe de rayonnements 280-330 keV ([5]). Le caractère 3/2 du niveau de 329 keV, déduit du facteur d'interdiction de l'émission α du $^{231}$Pa vers ce niveau est très probable ([6]). Cependant les coefficients de conversion interne des rayonnements de 260, 280, 300, 329 et 356 keV ne sont pas connus; leur rapport peut l'être si l'on mesure le rapport des intensités des électrons de conversion interne et l'intensité relative des rayonnements γ. Nous donnons dans cette Note une détermination de cette intensité relative ainsi que la nature du rayonnement de 30 keV postulé par Stephens et coll. ([7]) et dont l'existence expliquerait nos mesures antérieures de coïncidences α-γ et γ-γ.

La source de $^{231}$Pa de 1 μc utilisée était extraite d'une quantité plus importante de $^{231}$Pa très pur, préparé par M. Guillaumont pour ses études radiochimiques ([8]). Le spectre α détecté par un cristal de Ics (Tl) de 0,3 mm d'épaisseur, montre qu'il n'y a aucune impureté radioactive ni dérivés. Les rayonnements d'énergie inférieure à 30 keV sont arrêtés par des écrans de Cu + Al afin d'éviter les pics d'addition dus aux coïncidences 27 keV — spectre γ. L'ensemble cristal INa (Tl), photomultiplicateur EMI 5914 A utilisé à la détection des γ a une résolution de 9,6 % pour les γ de 187 keV du $^{222}$Rn et 9 % pour ceux de 323 keV du $^{51}$Cr.

La décomposition du spectre γ complexe du $^{231}$Pa montre l'existence de cinq raies de 260, 280, 300, 330 et 357; l'énergie des quatre derniers rayonnements est certainement connue avec une erreur inférieure à 3 keV. Toutes corrections d'efficacité et de rapport photopic-compton faites, les intensités relatives sont :

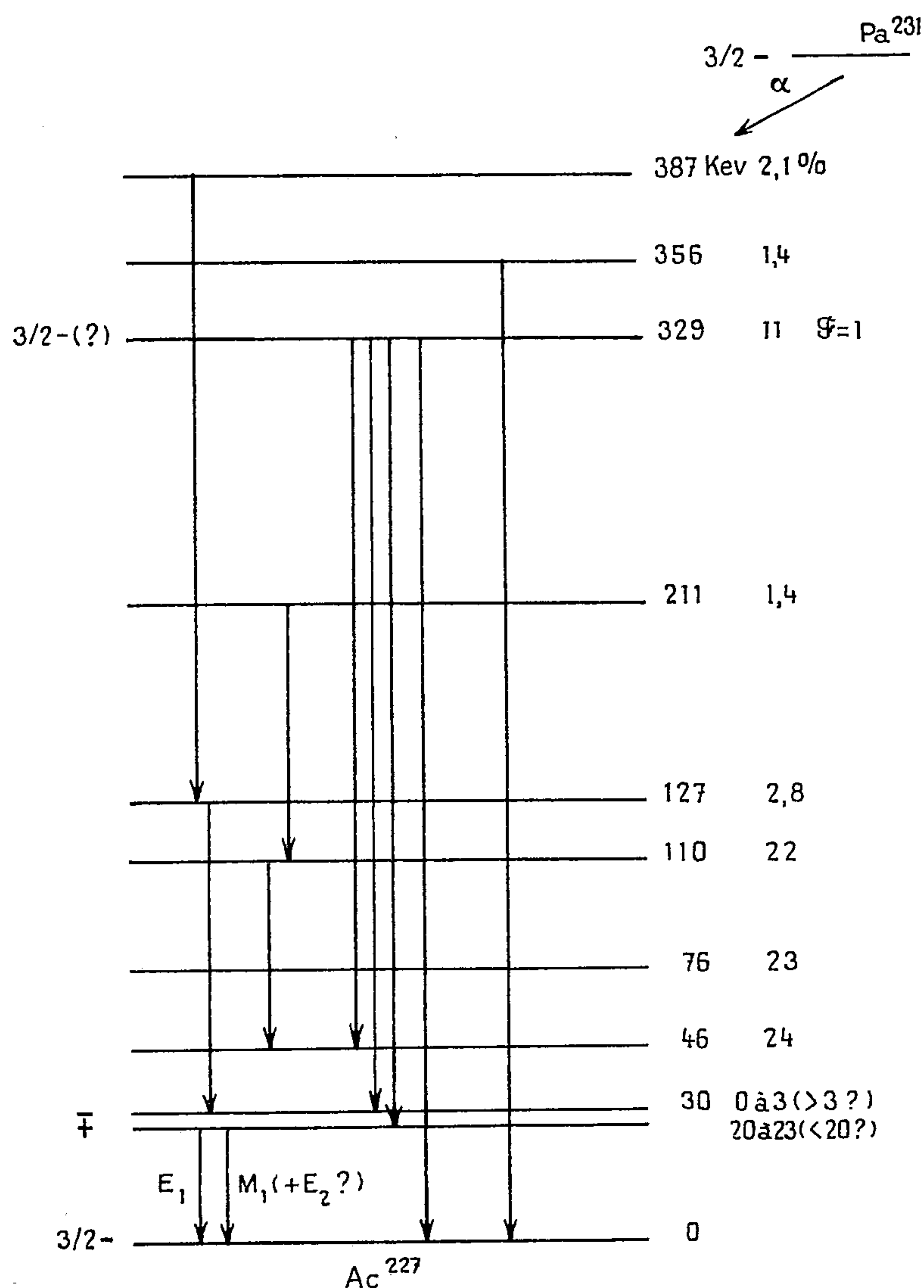
| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| E (keV)........... | 260 | 280 | 300 | 330 | 357 |
| I relative........... | 0,1 | 1 | 4 | 1 | 0,37 |

*Discussion.* — Le niveau de 329 keV semblant bien être un niveau de particule de spin et parité 3/2-(6), le rayonnement de 329 (330) keV pourrait être de nature $M_1(+ E_2?)$. Les probabilités d'émission déduites du

modèle de la particule indépendante donneraient pour le rapport d'embranchement de rayonnements $M_1$ de 330 et 280 keV la valeur

$$\left(\frac{330}{280}\right)^3 \frac{1+\beta 330}{1+\beta 280} \sim 1,$$

β étant le coefficient de conversion interne; cette valeur, égale à la valeur expérimentale, donne à penser que le rayonnement de 280 keV serait de




même nature que le rayonnement de 330 keV.

L'interdiction de la probabilité d'émission d'un rayonnement E, de 300 keV (5) serait de l'ordre de 100 par rapport aux estimations de Weisskopf.

Par ailleurs, l'analyse de la courbe de coïncidence α-γ (27 keV) (5) montre qu'il n'y a pas plus de 2 % (environ) de coïncidences instantanées; la courbe de coïncidences $X_K$ (γ de 100 keV) — γ (27 keV) est composite

et formée de coïncidences instantanées et différées; la vie moyenne des niveaux d'énergie supérieure à 280 keV est inférieure à $2.10^{-9}$ s; enfin la courbe de coïncidences $\gamma$ (280 à 330) — 27, moins précise que la courbe $\alpha$-$\gamma$ (27 keV) est essentiellement formée de coïncidences différées, mais une faible proportion de coïncidences instantanées ne peut être exclue. Ces observations ne sont donc pas en désaccord avec l'existence d'une transition de 27 keV aboutissant à un niveau d'énergie supérieure à 280 keV. Il apparaît cependant peu probable qu'une telle transition (possible), en parallèle de laquelle se trouveraient des transitions $M_1$, $M_1 + E_2$ ou $E_1$ d'énergies dix fois plus grandes puisse être observée ainsi. L'existence dans le schéma de Stephens et coll. (7) d'un niveau de 30 keV rend mieux compte des résultats; ce niveau serait peuplé par 5 % des désintégrations $\alpha$ par l'intermédiaire de la désexcitation du niveau de 127 keV, et si l'on n'envisage qu'il soit peuplé directement, le rapport maximum de 2 % de coïncidences instantanées $\alpha$-$\gamma$ conduit à un coefficient de conversion interne supérieure à une trentaine pour ce rayonnement $\gamma$ de 30 keV; l'importance de la conversion interne d'un rayonnement $E_2$ de cette énergie est telle qu'on ne verrait pas de coïncidences $X_K$ — 30 keV; il est donc vraisemblable qu'il existe un niveau de 27 à 30 keV se désexcitant par une transition $M_1$ ou $M_1 + E_2$ vers le fondamental. Si tel est le cas, le coefficient de conversion $M_1$ théorique étant voisin de 120, le niveau de 30 keV se désexcite par un rayonnement $M_1$ pur après avoir été peuplé par la désexcitation $\gamma$ de niveaux supérieurs et quelques pour-cent, au maximum, des $\alpha$ émis par le $^{231}$Pa. On ne pourrait expliquer une désexcitation de ce niveau par un mélange $M_1 + E_2$ avec un pourcentage notable de $E_2$, que si un pourcentage supérieur à quelques pour-cent des $\alpha$ émis par le $^{231}$Pa aboutissait à ce niveau. Nous admettrons donc le schéma de désintégration provisoire (*fig.* 1) comme guide pour de nouvelles mesures de coefficients de conversion interne et de corrélations angulaires, qui devraient permettre de reconnaître avec certitude les rayonnements $E_1$ dont la détection est précieuse pour l'isolement dans ce spectre complexe des niveaux de particules; on se trouve d'ailleurs en présence d'un problème analogue à celui du $^{223}$Ra (9), (10), (11).

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) S. ROSENBLUM, E. COTTON et G. BOUISSIÈRES, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 825.
(2) J. P. HUMMEL, *Thesis VCRL*-34-56, July 1956.
(3) P. FALK-VAIRANT et M. RIOU, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 65.
(4) J. TEILLAC, M. RIOU et DESNEIGE, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 41.
(5) R. FOUCHER, L. DICK, N. PERRIN et H. VARTAPETIAN, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 581.
(6) Y. PETIT, *Thèse*, Paris, 1959.
(7) F. S. STEPHENS, F. ASARO et I. PERLMAN, *Rev. Mod. Phys.*, 30, n° 2, 1958.
(8) R. GUILLAUMONT, *Thèse*, 3e *cycle*, Paris, 1960.
(9) H. VARTAPETIAN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1109.
(10) R. S. PILGER, *Thesis UCRL*-3877, July 1957.
(11) R. FOUCHER et Y. PETIT (sous presse).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude par diffusion et absorption résonnante du niveau de* 10,5 MeV *du magnésium* 24. Note (*) de M. **André Bussière de Nercy**, présentée par M. Francis Perrin.

La distribution angulaire des photons diffusés présente un caractère dipolaire. Des expériences de diffusion et d'autoabsorption déterminent la section efficace d'absorption nucléaire à la résonance $\sigma_a^0 = 7 \pm 2$ barns. On obtient une largeur totale du niveau $\Gamma = 1,7 \pm 0,4$ keV. La largeur partielle $\Gamma_{\gamma_0} = 180 \pm 50$ eV semble grande pour un niveau à particule indépendante.

Un niveau de 10,5 MeV a été mis en évidence par diffusion résonnante des photons de freinage par le magnésium [1].

Nous avons cherché à établir les caractéristiques de ce niveau à l'aide du dispositif expérimental déjà décrit [1].

En faisant varier l'angle de diffusion θ des photons détectés de 40 à 140° par rapport au faisceau incident, nous avons pu effectuer la distribution angulaire des photons de 10,5 MeV. Cette distribution angulaire (*fig.* 1) présente un caractère dipolaire prédominant, ce qui correspond à un spin J = 1 pour ce niveau. D'après l'étude de la réaction $^{23}$Na (*d*, *n*) $^{24}$Mg [2], ce niveau a la parité +. La transition observée est donc une transition dipolaire magnétique.

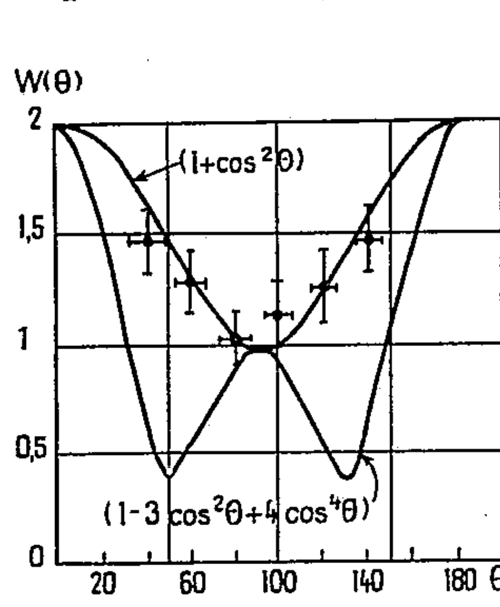


Fig. 1.

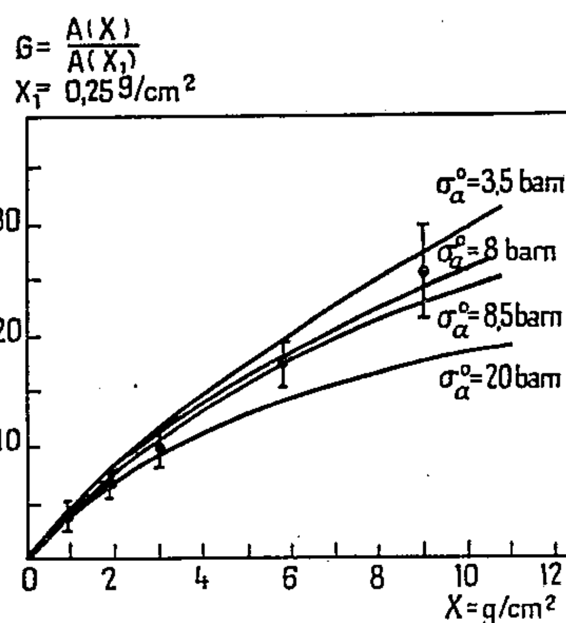


Fig. 2.

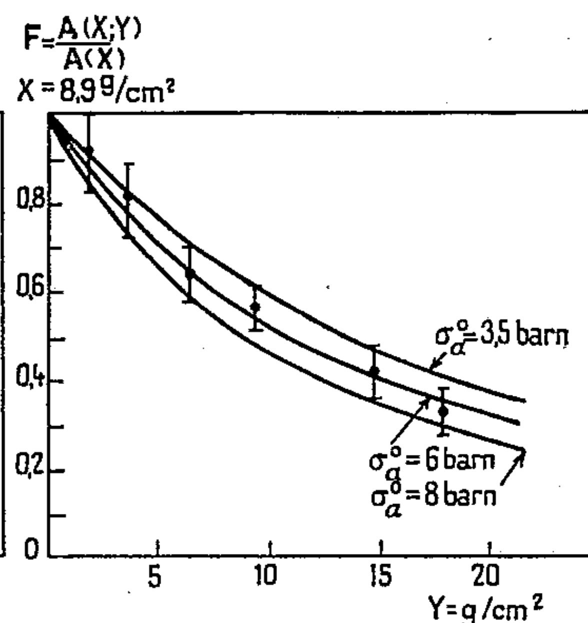


Fig. 3.

Le nombre de photons diffusés par une cible d'épaisseur X atomes/cm² de $^{24}$Mg dans la direction du faisceau incident est donné par

$$N(X) = KI(E_0)\frac{\Gamma_{\gamma_0}}{\Gamma}\int_0^X\int_{\text{rés.}} e^{-\left[\frac{2\sigma_e}{\alpha}+\sigma_a(E)\right]u}\sigma_a(E)\,du\,dE,$$

K étant une constante tenant compte de l'angle solide et de l'efficacité du détecteur. I ($E_0$) le nombre de photons d'énergie $E_0$, dans une bande d'énergie de 1 MeV, incidents sur la cible, α l'abondance isotopique de $^{24}$Mg; $\sigma_e$ la section efficace d'absorption électronique; $\sigma_a(E)$ la section efficace

d'absorption nucléaire : en négligeant l'élargissement Doppler $\Delta = 16\,\text{eV} \ll \Gamma$ :

$$\sigma_a(\mathrm{E}) = g\pi\bar{\lambda}^2 \frac{\Gamma_{\gamma_0}\Gamma}{(\mathrm{E}-\mathrm{E}_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} = \sigma_a^0 \frac{1}{1 + 4\left(\frac{\mathrm{E}-\mathrm{E}_0}{\Gamma}\right)^2}.$$

Si l'on intègre par rapport à E, on obtient

$$\mathrm{A}(\mathrm{X}) = \pi\Gamma_{\gamma_0} k \int_0^x e^{-u} \mathrm{I}_0(ku)\,du,$$

A (X) étant l'aire de la résonance $= \mathrm{N}(\mathrm{X})/\mathrm{KI}(\mathrm{E}_0)$ ;

$$k = \frac{\alpha\sigma_a^0}{\alpha\sigma_a^0 + 4\sigma_e}, \qquad x = \frac{\sigma_a^0 \mathrm{X}}{2k} = \frac{\mathrm{X}}{2\alpha}(\alpha\sigma_a^0 + 4\sigma_2)$$

et $\mathrm{I}_0(ku)$ la fonction de Bessel d'ordre zéro à argument imaginaire.

La fonction $\mathrm{I}_e(k, x) = \int_0^x e^{-u}\,\mathrm{I}_0(ku)\,du$ a été tabulée par S. O. Rice [3] pour différentes valeurs de $x$ et de $k$.

Si l'on introduit dans le faisceau incident un absorbant d'épaisseur Y atomes/cm² de $^{24}$Mg, on obtient de même

$$\mathrm{A}(\mathrm{X}; \mathrm{Y}) = \frac{\Gamma_{\gamma_0}}{\Gamma} \int_0^{\mathrm{X}} \int_{\text{rés.}} e^{-\left[\frac{2\sigma_e}{\alpha} + \sigma_a(\mathrm{E})\right]u} e^{-\left[\frac{\sigma_e}{\alpha} + \sigma_a(\mathrm{E})\right]\mathrm{Y}} \sigma_a(\mathrm{E})\,du\,d\mathrm{E}$$

et, en intégrant sur E,

$$\mathrm{A}(\mathrm{X}; \mathrm{Y}) = \pi\Gamma_{\gamma_0} k e^{\frac{1-k}{2}y} \int_y^{x+y} e^{-u}\,\mathrm{I}_0(ku)\,du \qquad \text{avec} \quad y = \frac{\sigma_a^0 \mathrm{Y}}{2k} = \frac{\mathrm{Y}}{2\alpha}(\alpha\sigma_a^0 + 4\sigma_e).$$

Afin de déterminer la largeur partielle $\Gamma_{\gamma_0}$ correspondant à l'émission d'un photon vers l'état fondamental et la largeur $\Gamma$ du niveau, nous avons réalisé deux types d'expériences permettant d'obtenir la section efficace d'absorption à la résonance.

Des mesures ont été effectuées pour des cibles d'épaisseurs différentes. On peut alors tracer les courbes $\mathrm{A}(\mathrm{X})/\mathrm{A}(\mathrm{X}_1) = \mathrm{G}(k) = \mathrm{I}_e(k, x)/\mathrm{I}_e(k, x_1)$ pour différentes valeurs de $k$ et de $x$. Nous pouvons ainsi déterminer $k$, c'est-à-dire $\sigma_a^0 = (4\sigma_e k)/[\alpha(1-k)]$.

Nous avons, d'autre part, effectué des mesures d'autoabsorption pour différentes épaisseurs d'absorbant. On peut de même tracer les courbes

$$\frac{\mathrm{A}(\mathrm{X}; \mathrm{Y})}{\mathrm{A}(\mathrm{X})} = \mathrm{F}(k) = e^{\frac{1-k}{2}y} \frac{\mathrm{I}_e(k, x+y) - \mathrm{I}_e(k, y)}{\mathrm{I}_e(k, x)}$$

pour différentes valeurs de $k$ et de $y$, ce qui nous donne aussi $\sigma_a^0$.

L'examen des figures 2 et 3 nous donne, suivant la méthode de mesure,

$$\sigma_a^0 = 8{,}5 \pm 2 \text{ barns} \qquad \text{et} \qquad \sigma_a^0 = 6 \pm 2 \text{ barns}.$$

Nous obtenons donc $\sigma_a^0 = 7 \pm 2$ barns. L'imprécision obtenue vient

surtout de la faible intensité du faisceau de photons de freinage, ce qui entraîne des erreurs statistiques importantes et un étalonnage difficile de notre chambre d'ionisation utilisée pour la mesure de flux faibles.

Connaissant $\sigma_a^0$, nous pourrons déterminer $\Gamma_{\gamma_0}$ en partant de l'une des expressions ci-dessus. Pour une cible de 32 mm de magnésium, nous avons obtenu

$$N(32\text{ mm}) = (1,66 \pm 0,17).10^{-4}\text{ MeV},$$

ce qui conduit à

$$\Gamma_{\gamma_0} = 180 \pm 50\text{ eV}.$$

D'autre part, $\Gamma = (6\pi\lambda^2/\sigma_a^0)\,\Gamma_{\gamma_0}$, c'est-à-dire $\Gamma = 1,7 \pm 0,4$ keV.

La largeur $\Gamma_{\gamma_0}$ obtenue peut aussi comprendre la largeur $\Gamma_{\gamma_1}$ correspondant à une transition vers le premier niveau excité de 1,37 MeV (4) du $^{24}Mg$ de spin $J = 2^+$ car la résolution du détecteur ne permet pas de séparer les raies de 10,5 et 9,1 MeV. Le rapport $\Gamma_{\gamma_1}/\Gamma_{\gamma_0}$ théorique étant de l'ordre de 2/3, on obtiendrait alors des largeurs $\Gamma_{\gamma_0} = 110 \pm 30$ eV et $\Gamma = 1 \pm 0,3$ keV. Cette largeur $\Gamma_{\gamma_0}$ semble, de toutes façons, grande pour un niveau à particule indépendante.

Bien qu'un niveau de 10,5 MeV ait déjà été signalé (2) pour $^{24}Mg$, il n'est pas totalement exclu que le niveau observé appartienne à $^{26}Mg$; les mesures précédentes correspondraient dans ce cas à $\sigma_a^0 = 48 \pm 10$ barns, $\Gamma_{\gamma_0} = 180 \pm 50$ eV et $\Gamma = 250 \pm 60$ eV. Il est tout à fait exclu que ce niveau appartienne à $^{25}Mg$ car le seuil de la réaction ($\gamma$, $n$) est de 7,3 MeV pour cet isotope.

Des mesures sont en cours afin de préciser les embranchements $\Gamma_{\gamma_1}/\Gamma_{\gamma_0}$, $\Gamma_{\gamma_2}/\Gamma_{\gamma_0}$ correspondant à une transition vers l'état excité de 4,24 MeV (4) de spin $J = 2^+$ que nous avons observé, ainsi que la largeur $\Gamma_\alpha$.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) M. LANGEVIN et A. BUSSIÈRE DE NERCY, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 831.
(2) F. A. EL BEDEWI et M. A. EL WAHAB, *Nucl. Phys.*, 3, 1957, p. 385.
(3) S. O. RICE, *Bell. Syst. Techn. J.*, 27, 1948, p. 109.
(4) P. M. ENDT et C. M. BRAAMS, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 683.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Orsay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interprétation théorique du potentiel d'électrodes de carbones adsorbants.* Note (*) de MM. **René Vignaud** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le potentiel d'une électrode de carbone adsorbant peut être interprété à partir de la théorie de l'adsorption et de la théorie de Debye-Hückel, des électrolytes forts. On peut envisager de ce fait une base de zéro absolu pour les tensions d'électrodes de références en Électrochimie.

Des études récentes de Tomassi [1] ont mis en évidence la variation du potentiel d'électrode de carbone adsorbant en fonction du temps. Dans ses mesures, Tomassi considère que ce potentiel d'électrode correspond à une tension d'oxydoréduction suivant la loi de Nernst. Or, en opérant, d'une part en milieu ionisé soigneusement dégazé et exempt de toute trace d'oxygène et, d'autre part, avec des carbones adsorbants également dégazés de toute trace d'oxygène, nous avons pu mettre en évidence le même phénomène que Tomassi. Dans notre cas, nous ne pouvons cependant pas considérer que nous sommes en présence d'un système oxydo-réducteur.

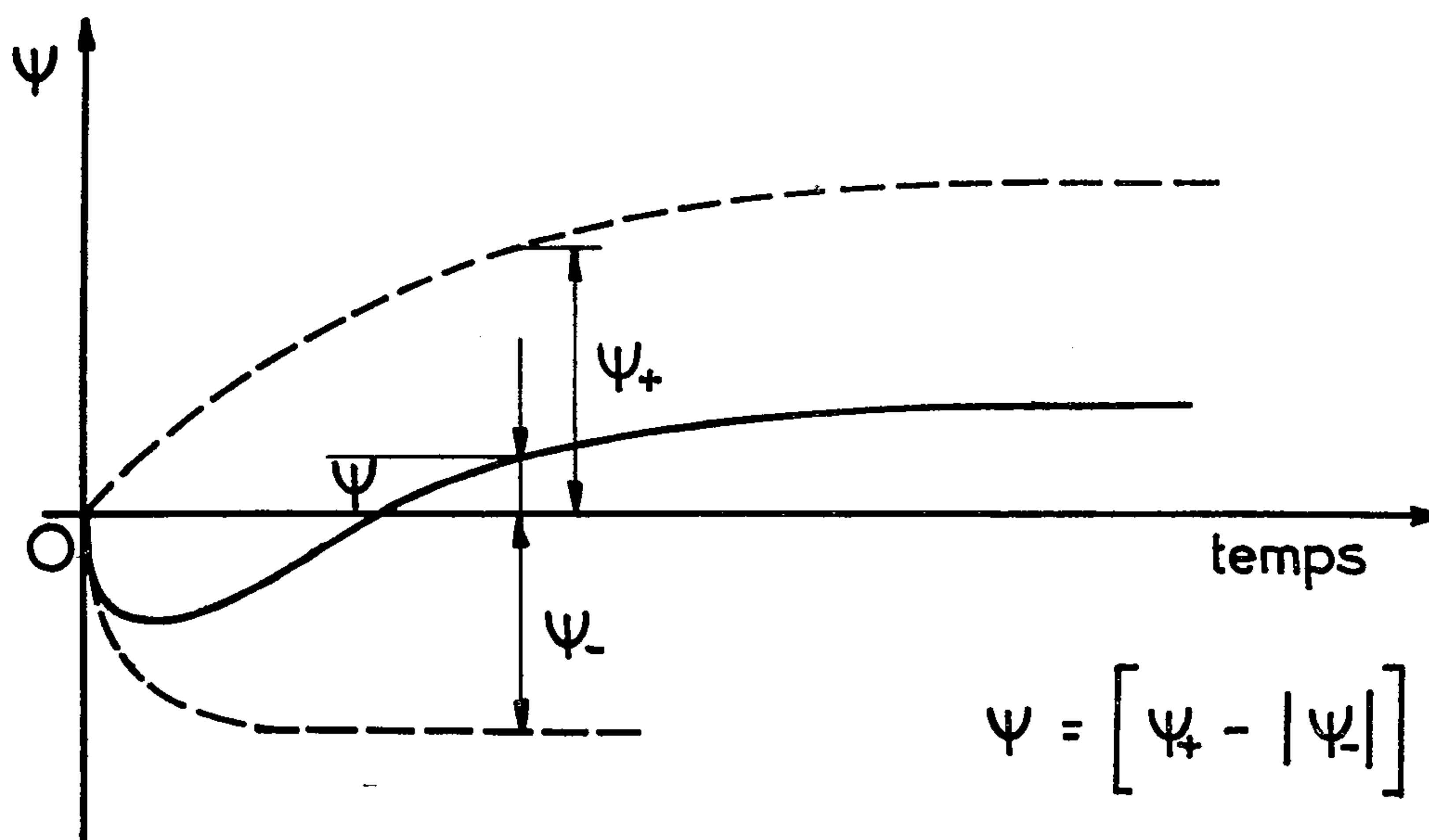



Fig. 1.

En particulier, nous avons pu opérer non seulement comme Tomassi en milieu contenant des ions $Cl^-$, mais en plus dans des milieux acido-basiques comportant des ions $H^+$ ou $OH^-$.

Le fait de reproduire les isothermes de Tomassi en systèmes non oxydo-réducteurs, nous a conduit à envisager que les potentiels d'électrodes, ne sont pas, en fait, des tensions d'oxydoréduction. Nous considérerons

alors que nous sommes dans un système dispersé auquel nous pouvons appliquer la théorie classique de Debye-Hückel. Dans ce cas, nous devons calculer un potentiel de caractère électrostatique que la théorie montre être de la forme

$$\psi = \frac{nze}{Dr}\,\frac{1}{1 + rA\sqrt{I}},$$

$n$ désigne le nombre d'ions adsorbés, $z$ la charge des ions, $e$ la charge élémentaire, D la constante diélectrique du milieu, I la force ionique de la solution,

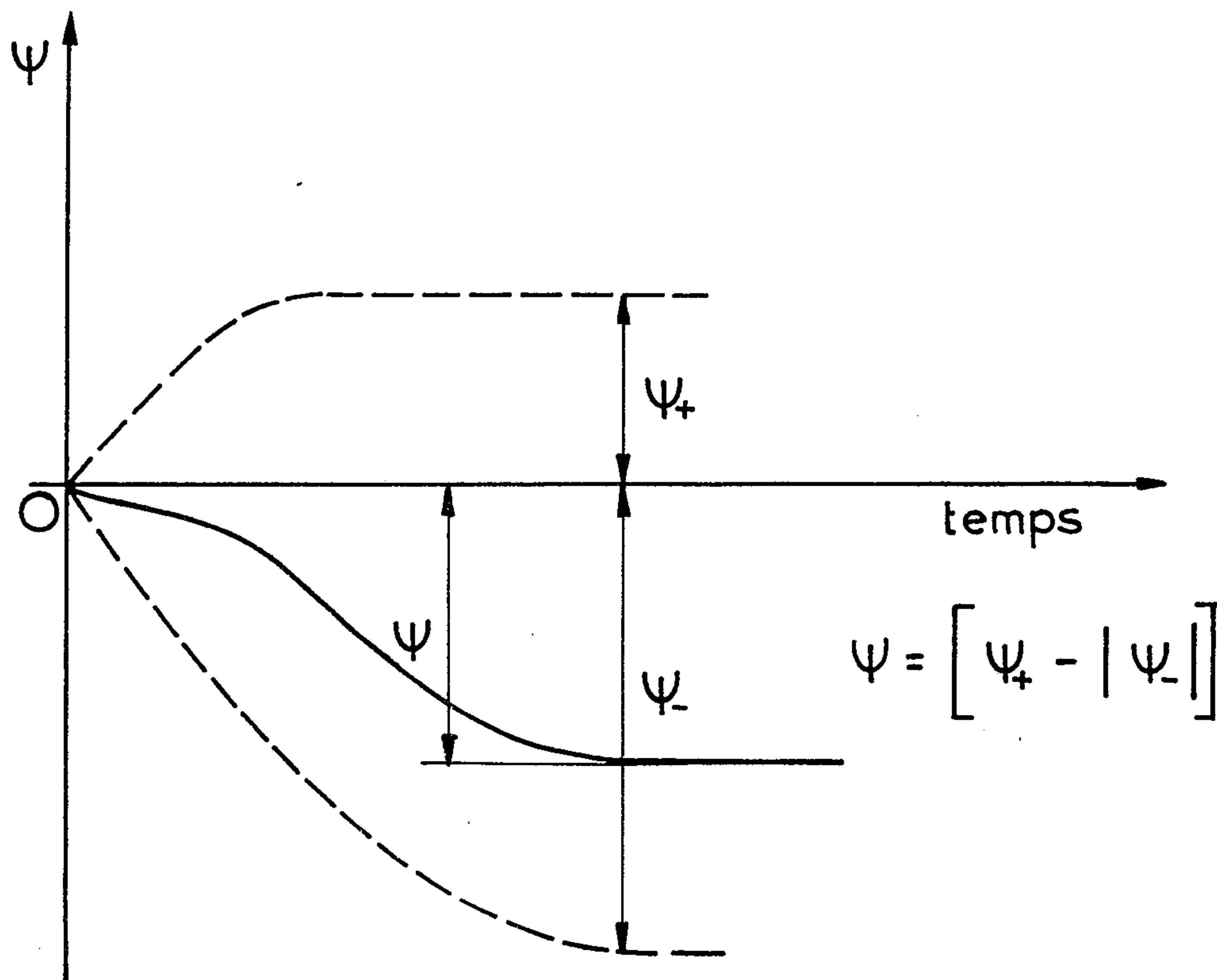



Fig. 2.

$r$ le rayon d'une particule de carbone assimilée à une petite sphère. A est une constante calculable par la théorie et égale à $4\pi e^2/DkT$.

En appliquant la conception de Langmuir à la cinétique d'adsorption des ions, nous pouvons dire qu'il se fixe par seconde sur le carbone $Ka\,(N - n)$ ions par adsorption. Dans le même temps, il s'en détache $K'\,n$ par agitation thermique. K et K' sont des constantes, $a$ l'activité des ions, N le nombre d'ions fixés à la saturation et $n$ le nombre fixé à l'instant $t$.

La vitesse d'adsorption suit donc la loi

$$\frac{dn}{dt} = Ka(N - n) - K'n.$$

En intégrant, nous obtenons

$$n = \frac{N}{1 + \frac{K'}{K}\frac{1}{a}}[1 - \exp - (Ka + K')t].$$

Cette formule donne donc le nombre d'ions adsorbés de chaque espèce *i*. Le potentiel de l'électrode, fonction de tous les types d'ions adsorbés est pour chaque espèce *i* :

$$\psi_i = \frac{N_i z_i e}{Dr}\frac{1}{1 + \frac{K'}{Ka}}\frac{1}{1 + rA\sqrt{I}}[1 - \exp - (Ka + K')t].$$

Le potentiel résultant est donc

$$\psi = \Sigma\psi_i.$$

Ce potentiel résultant de la composition algébrique des potentiels partiels évolue comme l'indiquent les figures 1 et 2 en fonction du temps. Les courbes obtenues sont absolument identiques aux courbes expérimentales dans le cas des ions $Cl^-$ en solution KCl (*fig.* 1), ou en solutions basiques diluées et dégazées (*fig.* 2).

L'expression de $\psi$ rend donc compte de l'influence de l'activité sur la vitesse de stabilisation, et du sens de l'évolution suivant les proportions des ions positifs et négatifs. En outre, l'allure des courbes permet alors d'envisager les conditions à remplir pour obtenir une électrode de potentiel zéro absolu, sans pour cela faire certaines hypothèses comme celles introduites dans les essais de détermination d'une base de zéro absolu à partir des phénomènes électrocapillaires.

(*) Séance du 8 février 1960.

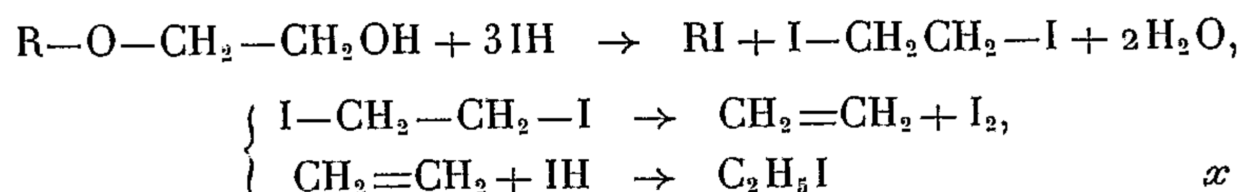
(1) W. Tomassi et H. Jankomska, *C. R.* 10e *Réunion du Comité Inter. de Thermo. et Cin. électrochim.*, Vienne, 1959 [*Electrochem. Acta* (sous presse)].

CHIMIE PHYSIQUE. — *La détermination du module de substitution dans les hydroxyéthylcelluloses.* Note (*) de M. **Jean Quinchon**, présentée par M. Paul Pascal.

Le module de substitution des hydroxyéthylcelluloses est mesuré par une méthode déjà décrite, à laquelle ont été apportées quelques améliorations; la précision du dosage est de l'ordre de 5 %.

La détermination du module de substitution (M. S.) dans les hydroxy-éthylcelluloses, c'est-à-dire du nombre de molécules d'oxyde d'éthylène fixées sur la cellulose par groupe glucose, a été mise au point par Morgan (1) en utilisant une méthode dérivée de l'analyse alcoxylique de Zeisel.

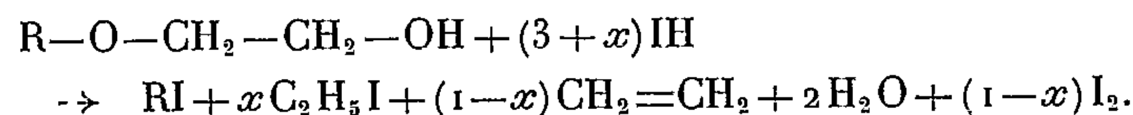
La réaction employée est une attaque des chaînes oxyéthyléniques par l'acide iodhydrique concentré chaud; il se forme de l'iodure d'éthylène qui est décomposé, soit en iodure d'éthyle, soit en éthylène, suivant le schéma



$$R-O-CH_2-CH_2OH + 3IH \rightarrow RI + I-CH_2CH_2-I + 2H_2O,$$

$$\begin{cases} I-CH_2-CH_2-I \rightarrow CH_2=CH_2 + I_2, \\ CH_2=CH_2 + IH \rightarrow C_2H_5I \qquad x \end{cases}$$

soit globalement



$$R-O-CH_2-CH_2-OH + (3+x)IH \rightarrow RI + xC_2H_5I + (1-x)CH_2=CH_2 + 2H_2O + (1-x)I_2.$$

L'iodure d'éthyle est absorbé par une solution alcoolique de nitrate d'argent; l'éthylène, par une solution de brome dans l'acide acétique. Le nitrate d'argent est titré en retour par le thiocyanate de potassium; le brome par iodométrie.

Nous avons utilisé cette méthode avec succès au cours d'une étude de la fixation de l'oxyde d'éthylène sur la cellulose (3).

Nous pouvons tirer de cette utilisation les conclusions suivantes qui n'ont pas été indiquées par Morgan :

1. L'absorption de l'éthylène par le brome est une opération très délicate. Nous avons observé, par exemple, l'importance de la température et de la lumière : deux mesures effectuées sur le même produit, le matin et l'après-midi, en été, sur une paillasse bien éclairée, donnaient toujours une différence systématique, à savoir une augmentation sensible l'après-midi de la quantité fixée sous forme de $C_2H_4$. Des essais à blanc ont confirmé ce résultat. En préservant par un papier noir le tube absorbeur à brome, il a été possible de remédier à cet inconvénient : la correction d'essai à blanc a pratiquement disparu. D'autre part, il a été constaté une évolution

dans le temps de la solution de brome : il ne faut pas travailler avec une solution trop fraîchement préparée.

2. L'absorption de l'iodure d'éthyle se fait mieux que celle de l'éthylène : il est donc intéressant d'augmenter au maximum la fraction dosée sous forme de $C_2H_5I$. Il faut opérer avec un acide fraîchement distillé (sous azote) avec un excès certain d'acide; la température de 145° C doit être obtenue rapidement, et maintenue pendant toute la réaction. Dans ces conditions, il est obtenu en général au moins 80 % de fixation sous forme de $C_2H_5I$.

3. La réaction doit être effectuée sous un courant de gaz carbonique dont la vitesse doit être réglée avec précision. Il est très facile d'avoir des entraînements de IH vers l'absorbeur à $NO_3Ag$. Nous avions pensé, à l'exemple de Sönnerskog [2], ajouter à la sortie du réfrigérant à air, un véritable tube absorbeur assez profond, en remplaçant le phosphore rouge indiqué par Morgan par une solution concentrée de bicarbonate de sodium. Cette méthode est mauvaise : en effet, l'iodure d'éthyle, peu volatil (É 72° C) se condense alors partiellement dans le piège et les résultats sont alors erronés par défaut (voir *remarque finale*).

4. Des essais systématiques nous ont permis de déterminer statistiquement la précision et la fidélité de la méthode. Quatorze mesures effectuées à plusieurs jours d'intervalle sur le même produit ont donné les résultats suivants :

Taux moyen : $E = 14{,}25$ % (soit M. S. = 0,61);

Écart-type : $\sigma = 0{,}53$ %, soit $\sigma/E = 3{,}7/100$;

Écart maximal : $e = 1{,}95$ %, soit $e = 3{,}7\,\sigma$;

Répartition statistique sensiblement normale.

En effectuant deux dosages successifs sur ce produit, il existe donc 92 chances sur 100 d'obtenir le résultat avec une erreur absolue maximale de $2\sigma_m = 2(\sigma/\sqrt{2}) = 0{,}75$ %, ce qui se traduit par une erreur relative de 5 % sur le M. S.

D'autres essais semblables ont montré que cette précision est du même ordre pour un M. S. supérieur à 0,5, mais qu'elle descend à 10 % pour un M. S. de l'ordre de 0,3 (il est alors indispensable d'augmenter la prise d'essai).

5. Par ailleurs, nous avons vérifié l'exactitude de nos résultats en analysant un échantillon commercial Cellosize WS 100 d'origine américaine; nous avons trouvé sur ce produit un résultat très voisin de celui de Morgan [1] : M. S. = 1,48 au lieu de M. S. = 1,44.

6. *Remarque finale.* — Par suite de l'absorption facile de $C_2H_5I$ dans un premier tube absorbeur à $CO_3NaH$, certains de nos résultats obtenus avec un appareil de Morgan modifié au cours de l'étude des hydroxyéthylcelluloses, ont été faibles (dans un rapport d'ailleurs relativement constant).

Il en résulte qu'il faut corriger ainsi les nombres donnés dans une Note précédente (3) :

Page 1006 :

1° *Réactions à basse température :* 6e ligne en remontant et suivantes, *lire*, augmente régulièrement avec le temps sans tendre vers aucune limite apparente :

| Durée de réaction...... | 1 jour | 3 jours | 5 jours | 7 jours | 1 mois |
|---|---|---|---|---|---|
| M. S................ | 0,25 | 0,94 | 1,90 | 2,49 | 6,79 |

Page 1007 :

2° *Réactions à température moyenne :* 3e et 4e lignes, *lire*, pour obtenir un M. S. voisin de 1,0, il faut : 18 h à 32° C, 7 h à 40° C, 4 h 30 à 48° C.

17e ligne et suivantes, *lire*, après 16 h vers 20° C : M. S., 0,24 dans l'acétone à 140 g/l; M. S. 2,37 dans l'éther de pétrole à 96 g/l; après 8 h à 40° C : M. S., 1,08 dans l'acétone à 140 g/l; M. S., 2,05 dans l'éther de pétrole à 96 g/l; après 3 h à 49° C : M. S., 1,27 dans l'acétone à 98 g/l.

23e ligne, *lire*, à la température de 70° C (M. S., 0,20 après 3 h).

*Réactions sur la cellulose en présence de soude :* 6e et 7e lignes en remontant, *lire* En solution éther de pétrole 96 g/l, la cellulose activée donne M. S., 1,05 après 17 h de réaction à 40° C.

2e et 3e lignes en remontant, *lire*, à chaud, elle est meilleure en solution acétonique (nous avons pu obtenir un produit M. S. voisin de 2).

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) P. W. Morgan, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 1946, p. 500.

(2) S. Sönnerskog, *Some Ethers of Cellulose and Starch*, Domsjö, 1952.

(3) J. Quinchon, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1006.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Exemple de réaction-test en catalyse hétérogène : La déshydratation du cyclohexanol en phase liquide.* Note de MM. **Joseph C. Kuriacose** et **Fernand Coussemant**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude des catalyseurs peut avantageusement être effectuée en recourant à des réactions-tests choisies pour leur netteté et la simplicité d'exploitation des résultats expérimentaux. La déshydratation du cyclohexanol en phase liquide répond à ce critère et ceci est illustré par un exemple d'application.

Un labeur considérable a été dépensé depuis de nombreuses années pour tenter d'élucider le mécanisme d'action des catalyseurs hétérogènes en étudiant séparément ses différentes étapes et, en particulier, l'adsorption chimique sans que la complexité des processus mis en jeu ait permis d'obtenir des résultats à la mesure de l'effort fourni.

La catalyse étant essentiellement un mode d'activation de la réaction chimique, on peut se demander s'il ne convient pas de s'adresser directement à celle-ci pour étudier le catalyseur. La théorie classique de Langmuir-Hinshelwood fournit en effet une première base pour interpréter les faits expérimentaux et le problème revient alors à sélectionner un certain nombre de réactions-tests permettant de caractériser les divers types de catalyseurs du point de vue de l'adsorption et de la vitesse de réaction [1].

Pour éviter toute ambiguïté relativement au partage du catalyseur entre plusieurs réactifs, il convient de rechercher dans ce but des réactions qui n'impliquent qu'un seul réactif, dont les produits soient sans effet sur la transformation ou facilement éliminables et qui ne donnent lieu à aucune réaction parasite. La déshydratation du cyclohexanol en phase liquide fournit un exemple particulièrement illustratif d'une telle réaction-test dans le cas des catalyseurs du type des silicoalumines.

Expérimentalement, on chauffe le cyclohexanol avec un poids connu de silicoalumine dans un ballon surmonté d'une colonne de distillation. La réaction fournit exclusivement du cyclohexène et de l'eau qui passent en tête avec une extrême facilité et sont recueillis dans une éprouvette graduée où, en raison de leur insolubilité réciproque, ils se séparent en deux couches. On suit la réaction en lisant le volume de cyclohexène recueilli et il est possible de vérifier la bonne qualité du fractionnement en s'assurant que les volumes d'eau et de cyclohexène sont dans le rapport théorique. Dans les conditions normales, la température d'ébullition s'établit à 155° C, légèrement en dessous du point d'ébullition du cyclohexanol et la vitesse de réaction prend une valeur constante, indépendante du volume de cyclohexanol restant (*fig.* 1). On peut aller ainsi pratiquement jusqu'à sec et, durant plusieurs essais successifs, le charbonnement sur le catalyseur peut être considéré comme inexistant.

La silicoalumine Houdry, du type utilisé pour le craquage des hydrocarbures, peut être employée sous forme de pastilles ou de poudre sans qu'on observe de différence significative dans la vitesse de réaction. On vérifie par ailleurs que celle-ci est proportionnelle au poids de catalyseur mis en œuvre.

En modifiant la pression sous laquelle a lieu l'ébullition, on peut facilement faire varier la température de réaction. On obtient ainsi les résultats de la figure 2 à partir desquels on calcule une énergie d'activation de 19,5 kcal/mol et la vitesse de réaction mesurée en moles par minute et par gramme de catalyseur peut être représentée par :

$$\log k = 6,70 - \frac{4\,270}{T}.$$

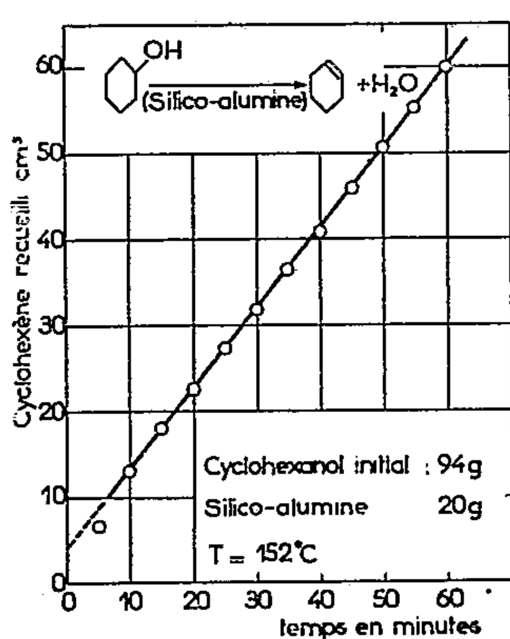



Fig. 1.

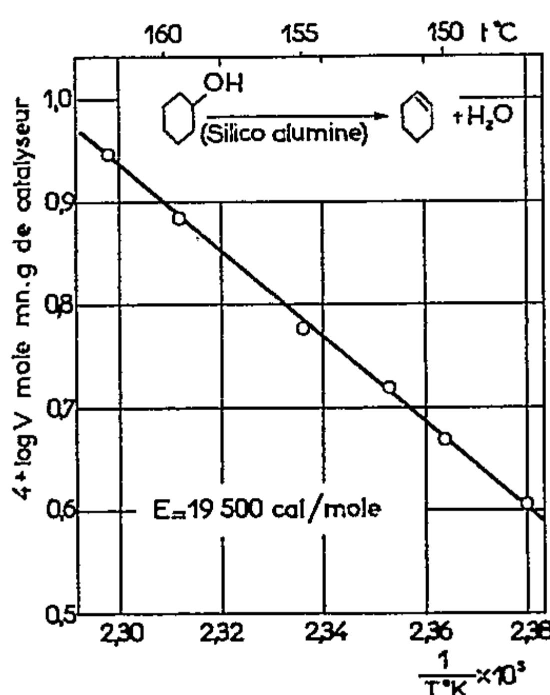



Fig. 2.

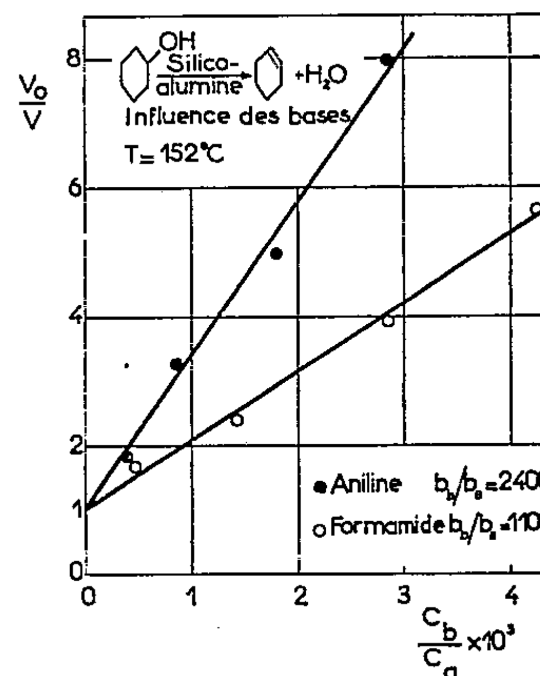



Fig. 3.

Un exemple simple permet de montrer qu'une telle réaction est un outil efficace pour étudier le catalyseur. On admet en effet que les propriétés catalytiques de la silicoalumine sont liées à son acidité [2] et, dans cette hypothèse, son activité doit être efficacement réduite par adjonction de bases au milieu.

Si $C_a$ et $b_a$ sont la concentration du cyclohexanol en phase liquide et son coefficient d'adsorption sur le catalyseur et si $C_b$ et $b_b$ ont la même signification pour la base, on sait qu'en phase liquide on peut écrire, le catalyseur étant saturé [1] :

$$V = k\,\frac{b_a C_a}{b_a C_a + b_b C_b} \qquad \text{ou} \qquad \frac{k}{V} = 1 + \frac{b_b}{b_a}\,\frac{C_b}{C_a}.$$

La figure 3 dans laquelle on a porté $V_0/V$, c'est-à-dire $k/V$, en fonction de $C_b/C_a$ illustre les résultats expérimentaux obtenus avec la formamide et l'aniline. Comme on l'attend, on obtient des droites dont la pente permet d'évaluer le rapport des coefficients d'adsorption de la base et du cyclo-

hexanol. On calcule ainsi que la formamide et l'aniline sont respectivement 1100 et 2 400 fois plus fortement adsorbées que celui-ci.

Les concentrations de base employées, inférieures à $10^{-2}$ mole/l, sont difficilement dosables dans le cyclohexanol mais on montre aisément que le résultat de la figure 3 implique que les concentrations mises en œuvre en phase liquide ne sont pas sensiblement modifiées par l'adsorption sur le catalyseur. Ceci est confirmé par le fait que, si on laisse la réaction se poursuivre, la vitesse décroît progressivement à mesure que la base se concentre en phase liquide, par consommation du cyclohexanol.

Il suffit donc de quantités infimes de base en phase adsorbée pour neutraliser le catalyseur et il s'ensuit que les quantités de réactifs adsorbées sur le catalyseur pour les besoins de la réaction sont aussi extrêmement faibles, de l'ordre de $10^{-5}$ mole par gramme de silicoalumine au plus. En outre, ce qui précède constitue un argument simple et direct en faveur de la relation entre l'acidité des silico alumines et leur activité catalytique.

Une expérimentation plus poussée et plus élaborée permettrait visiblement de recueillir des renseignements nombreux et précieux non seulement sur les silicoalumines, mais aussi sur les autres catalyseurs de déshydratation. Enfin, cette technique pourrait être étendue aux autres grandes classes de réactions catalytiques hétérogènes moyennant la sélection d'un certain nombre de réactions-tests.

(1) J. C. JUNGERS et coll., *Cinétique chimique appliquée*, éditions Technip, 1958.
(2) A. G. OBLAD, T. H. MILLIKEN Jr et G. A. MILLS, *Advances in Catalysis*, Academic Press, 3, 1951, p. 199.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES COUCHES MINCES. — *Formation des couches très minces de nickel. Action d'un champ électrique. Conséquences.* Note de MM. **Antoine Colombani** et **Guy Goureaux**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Cette étude concerne l'action d'un champ électrique longitudinal sur la formation d'une couche très mince de nickel. Le champ agit pendant l'évaporation du métal et pendant son évolution cristalline à la température ambiante.

L'un de nous ([1]) a déjà signalé l'influence d'un champ électromagnétique

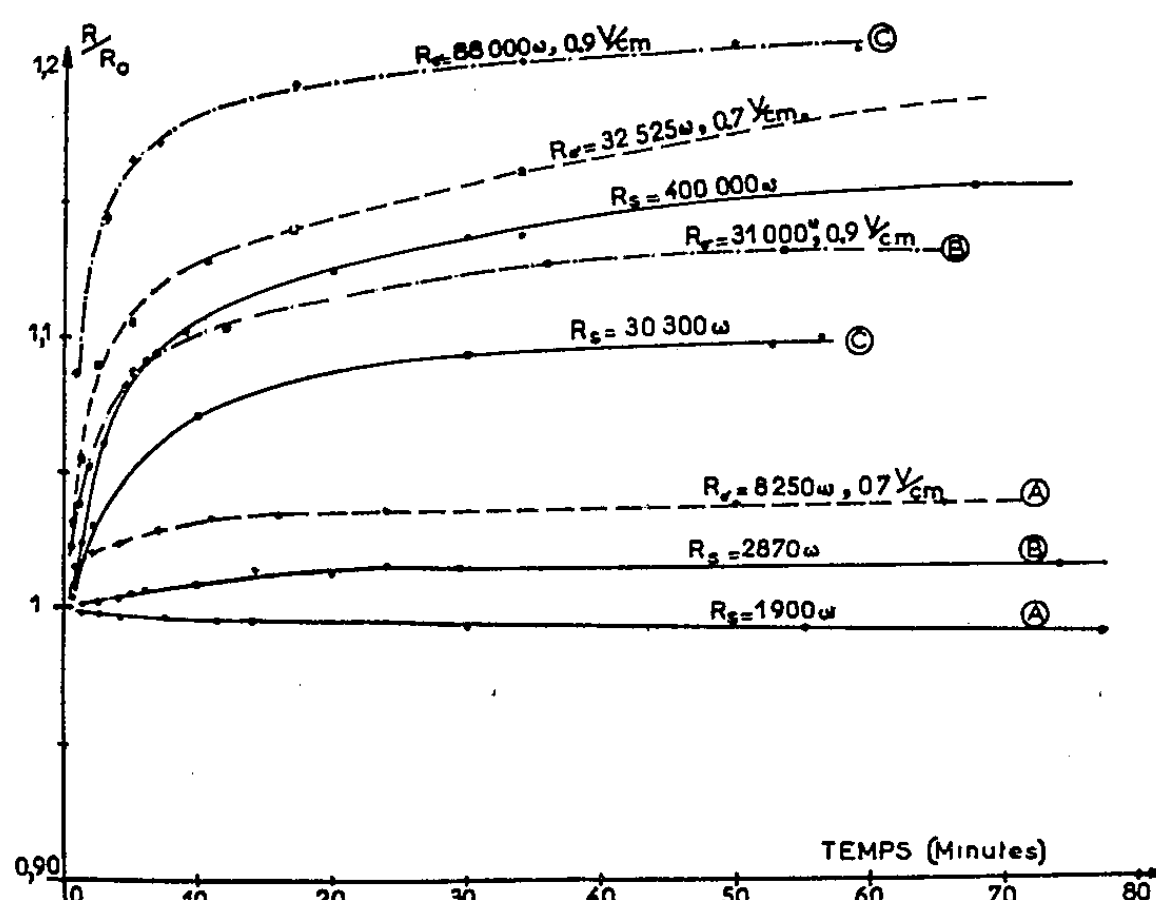



Fig. 1. — Les courbes en trait continu sont relatives à des lames évaporées en l'absence de champ, en trait discontinu à des couches évaporées en présence d'un champ (précisé sur chaque courbe). Les lames dont les courbes sont repérées pour la même lettre ont été obtenues simultanément (même « épaisseur massique »).

sur l'évolution des couches minces de nickel. Perrot, David ([3]), et d'autres auteurs ([4]), ([5]), précisèrent cette action pour l'argent et le plomb. Nous avons retrouvé leurs résultats.

Mais de plus l'influence du champ électrique se manifeste d'une manière très importante aux faibles épaisseurs en ce qui concerne le signe et la grandeur du coefficient de température de la résistance électrique ainsi que du phénomène de Hall.

Très brièvement en classant nos observations :

1° *Évolution spontanée des dépôts* (vide : $10^{-6}$ mm Hg, support amorphe poli optiquement, à la température ambiante). — *a.* Aux très faibles épaisseurs, l'évolution en fonction du temps de la résistance électrique se traduit comme on le sait par une croissance atteignant rapidement un palier. En l'absence d'un champ électrique appliqué, seuls peuvent agir en

moyenne, sur les atomes qui se déposent, les attractions mutuelles des atomes et le potentiel de surface du support.

*b*. En présence d'un champ électrique longitudinal appliqué dans le plan de la surface de condensation durant le dépôt et l'évolution de la couche, on constate une accélération de l'évolution spontanée, la courbe d'évolution de la résistance obtenue est au-dessus de la précédente (*fig.* 1).

Nous avons aussi vérifié que les résistances superficielles finales, pour une même « épaisseur massique » (même masse par unité de surface) étaient d'autant plus grandes qu'elles étaient évaporées dans un champ

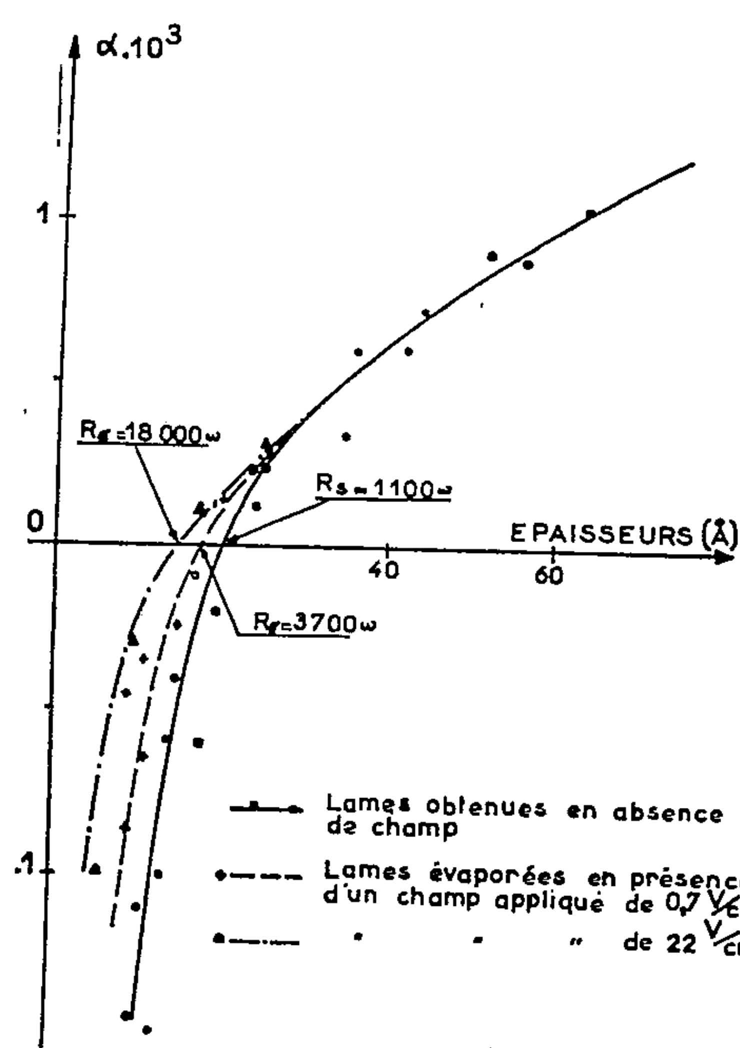



Fig. 2.

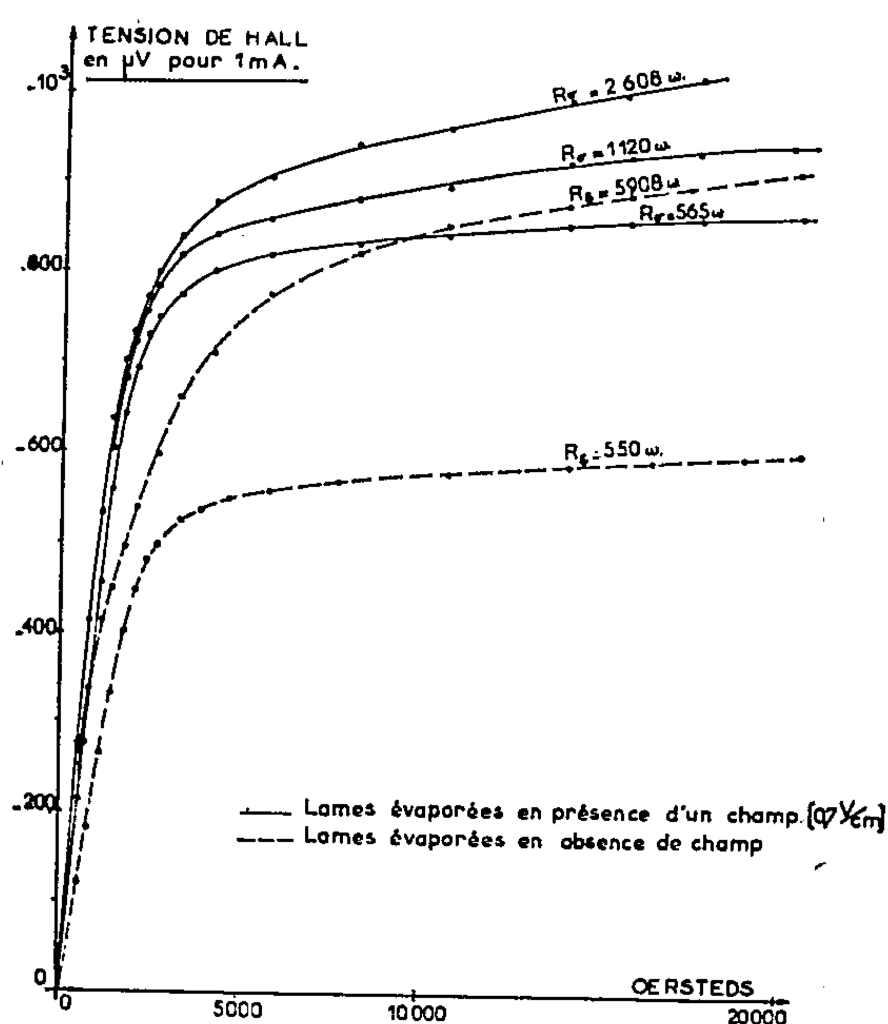



Fig. 3.

électrique plus élevé. La valeur minimale (à la température ambiante) étant celle d'une lame évaporée sans champ.

Enfin, à « épaisseurs massiques » égales, au voisinage d'une résistance superficielle de 2 000 ω, l'application du champ pendant l'évaporation et l'évolution peut changer complètement le sens de celle-ci (*fig.* 1, courbes A).

2° *Coefficient de température mesuré à* 20° C [$\alpha = (1/R).(dR/dt)$]. — Nous avons déjà signalé ([2]) que le coefficient de température de la résistance de nos lames évaporées en l'absence de champ, recuites à 420° C, devenait négatif pour une résistance superficielle supérieure à 1200 Ω (< 20 Å). Lorsque les dépôts sont réalisés dans un champ électrique puis recuits, le changement de signe n'apparaît que pour des résistances superficielles d'autant plus élevées que le champ appliqué était plus important durant l'évaporation (*fig.* 2). Ce résultat nouveau montre que tout se passe comme si la formation de l'état métallique était favorisé par le champ électrique. L'allure des courbes permet de penser qu'avec des champs de plus en plus

grands, le coefficient de température serait positif pour des épaisseurs de plus en plus faibles.

L'interprétation la plus simple — en attendant d'autres faits — est d'attribuer au champ électrique, d'une part, une modification du champ de surface, d'autre part une orientation mutuelle des atomes au moment de la formation des premières couches [7], [8], [9], [10]. Le fait que la résistance superficielle soit plus élevée à épaisseur massique égale semble indiquer, dans le cas où agit le champ électrique, une *compacité accrue* et une diminution d'épaisseur. L'ordre métallique apparaît à des épaisseurs plus faibles grâce à l'orientation.

3° *Effet Hall.* — Nous avons indiqué [6] que les lames très minces de nickel recuit, obtenues en l'absence de tout champ électrique, pouvaient présenter des changements de signe de l'effet Hall perpendiculaire. Lorsque ces lames sont évaporées en présence du champ électrique défini précédemment et recuites, ce phénomène disparaît et l'effet Hall obtenu est d'autant plus important (à épaisseur massique égale) que le champ appliqué pendant l'évaporation est plus élevé (*fig.* 3). Ce résultat s'explique également par l'apparition plus précoce de l'état métallique. L'aspect semiconducteur a disparu. La conductibilité est seulement électronique.

Nous poursuivons ces recherches qui nous paraissent présenter un grand intérêt pour tout ce qui concerne la physique des surfaces en général.

(1) Colombani, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 17; *Ann. Phys.*, 19, 1944, p. 272.
(2) Colombani et G. Goureaux, 248, 1959, p. 380.
(3) Perrot et David, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1753.
(4) Van Itterbeck et de Grève, *Portugalia Physica*, 2, fasc. 2, 1946, p. 125.
(5) M. G. Foster, *Phys. Rev.*, 53, 1938, p. 250.
(6) G. Goureaux et A. Colombani, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 543.
(7) Devienne, *Mém. Sc. Phys.*, fasc. 53, 1952,
(8) F. London, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 8.
(9) Debye, *Z. Phys.*, 21, 1920, p. 178.
(10) W. H. Keesom, *Z. Phys.*, 11, 1921, p. 129 et 643.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude de la corrosion d'un acier doux non allié par le gaz brut de Lacq.* Note (*) de MM. **Jean A. Ternisien, Alfred Servasier,** Mme **Suzanne Barbezat**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La corrosion de l'acier non allié par le gaz brut de Lacq, donne naissance à la formation de kansite ($Fe_9S_8$), de pyrrhotine et d'un produit nouveau, probablement un sulfure, dont la constitution exacte reste à déterminer.

L'effluent de Lacq [1] arrive en tête de puits producteurs à une pression comprise entre 400 et 500 kg/cm² que l'on est conduit à réduire en deux stades [2], [3]. Dans le premier stade, la pression est ramenée par l'intermédiaire de la duse réglable à 300-350 kg/cm². Dans le deuxième stade, la pression est diminuée jusqu'à la pression d'utilisation et l'effluent est réchauffé afin d'éviter la formation d'hydrates de carbone solides qui auraient pour effet de boucher l'orifice de détente. L'effluent est ensuite débarrassé de la gasoline et d'une partie de l'eau qu'il contient dans un séparateur trois phases « gaz-gasoline-eau ». Un réseau de collecte enterré recueille le gaz brut provenant des séparateurs pour être dirigé vers l'usine de purification. Pour véhiculer ce gaz sans risque de formation d'hydrates, on injecte dans ce réseau une certaine quantité de diéthylène-glycol; on y ajoute aussi un inhibiteur organique pour protéger l'acier. La pression du gaz dans le réseau est comprise entre 70 et 75 kg/cm². Un tronçon de canalisation du réseau de collecte mis en service en septembre 1958 a été retiré en août 1959 pour en examiner les dommages provoqués par la corrosion. Pendant cet intervalle de temps, la canalisation de 168,3 mm de diamètre extérieur et de 146,8 mm de diamètre intérieur a véhiculé 126 millions de mètres cubes de gaz brut. L'acier utilisé comprenait 0,21 % de carbone, 0,70 % de manganèse, 0,32 % de silicium, 0,03 % de soufre et 0,02 % de phosphore. Les caractéristiques mécaniques déterminées à l'aide de microéprouvettes prélevées dans la partie non corrodée, ont donné en moyenne 42 kg/mm² de charge de rupture, 27 kg/mm² de limite élastique et 32 % d'allongement.

L'examen de l'intérieur de la canalisation (*fig.* 1) a révélé une zone très corrodée formée de cratères (partie haute de la canalisation en place) et une zone sans dommage apparent (partie basse). La surface occupée par cette zone (hauteur d'eau de 50 mm) était recouverte par l'eau glycolée saturée de gaz brut de Lacq et contenant l'inhibiteur organique de corrosion. Par entraînement, cette eau contenait une quantité très faible d'hydrocarbures liquides.

Après attaque au nital 5, l'examen métallographique des deux zones a mis en évidence une structure normalisée de recuit formée de ferrite et de perlite pour les deux zones. La zone située à la partie haute (*fig.* 2 et 3)

est parsemée de nombreux cratères sphéroïdaux que l'on attribue à l'action d'une corrosion électrochimique; à l'intérieur de ces cratères apparaissent deux couches caractéristiques d'une corrosion homogène, une couche friable A d'environ 60 μ d'épaisseur et une couche plus compacte B d'environ 80 μ d'épaisseur. La zone située à la partie basse ne paraît que très légèrement altérée (*fig.* 3).

La recherche aux rayons X de la nature des constituants des couches corrodées dans la partie basse (I) (*fig.* 1), dans la partie moyenne basse (II), dans la partie moyenne haute (III) et dans la partie haute (IV) a porté, d'une part sur l'étude des produits de corrosion à l'aide de la chambre à incidence variable Legrand; l'incidence était de 20° et le rayonnement employé, celui du cobalt filtré par le fer. Un fragment plat de 5×5 mm a été découpé dans chacune des parties précitées puis examiné. Dans les parties I et IV, les prélèvements ont été localisés sur des parties apparemment peu corrodées; dans les parties II et III, les échantillons ont été prélevés sur des parties fortement corrodées et l'examen a porté sur les fonds des cratères de corrosion. Après un premier examen aux rayons X, les surfaces corrodées ont été grattées une ou deux fois puis réexaminées à nouveau. En outre, les produits détachés par grattage ont été analysés à l'aide de la méthode Debye-Scherrer. Le tableau ci-après donne le résultat de l'analyse radiocristalline.

| Désignation des échantillons. | | Fer α et oxydes de fer. Fer en gros cristaux. | Fer en fins cristaux. | Oxyde de fer ($FeO$). | Oxyde de fer magnétique ($Fe_3O_4$). | Sulfures de fer. Kansite ($Fe_9S_8$). | Pyrrhotine ($Fe_7S_8$). | Produit inconnu. | Pyrite ($FeS_2$). | Marcassite ($FeS_2$). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. Partie basse. | (1) | *c* | | *c* | *a* | *a* | *a* | *a* | *nd* | *nd* |
| | (2) | | *nd* | *c* | *a* | | | | | |
| II. Partie moyenne basse. | (1) (2) | *c* | | *a* | *a* | *a* | *a* | *c* | *nd* | *nd* |
| III. Partie moyenne haute. | (1) | *a* | *b* | *a* | *a* | *c* | *c* | *b* | *nd* | *nd* |
| | (2) | | | | | *c* | *a* | | | |
| | (3) | | | | | *c* | | | | |
| IV. Partie haute. | (1) | *b* | | *nd* | *a* | *c* | *a* | *c* | *nd* | *nd* |
| | (2) | | | | | *c* | *a* | | | |

(1) Surface; (2) Sous-couche; (3) Sous-couche profonde.

(*a*) Présent (traces); (*b*) en faible quantité; (*c*) en quantité importante; (*nd*) recherché, mais non décelé.

*En résumé*, l'analyse radiocristalline a permis d'observer :

1. Un produit inconnu non identifiable d'après les données rœntgénographiques qui pourrait être un sulfure complexe. Les premiers essais

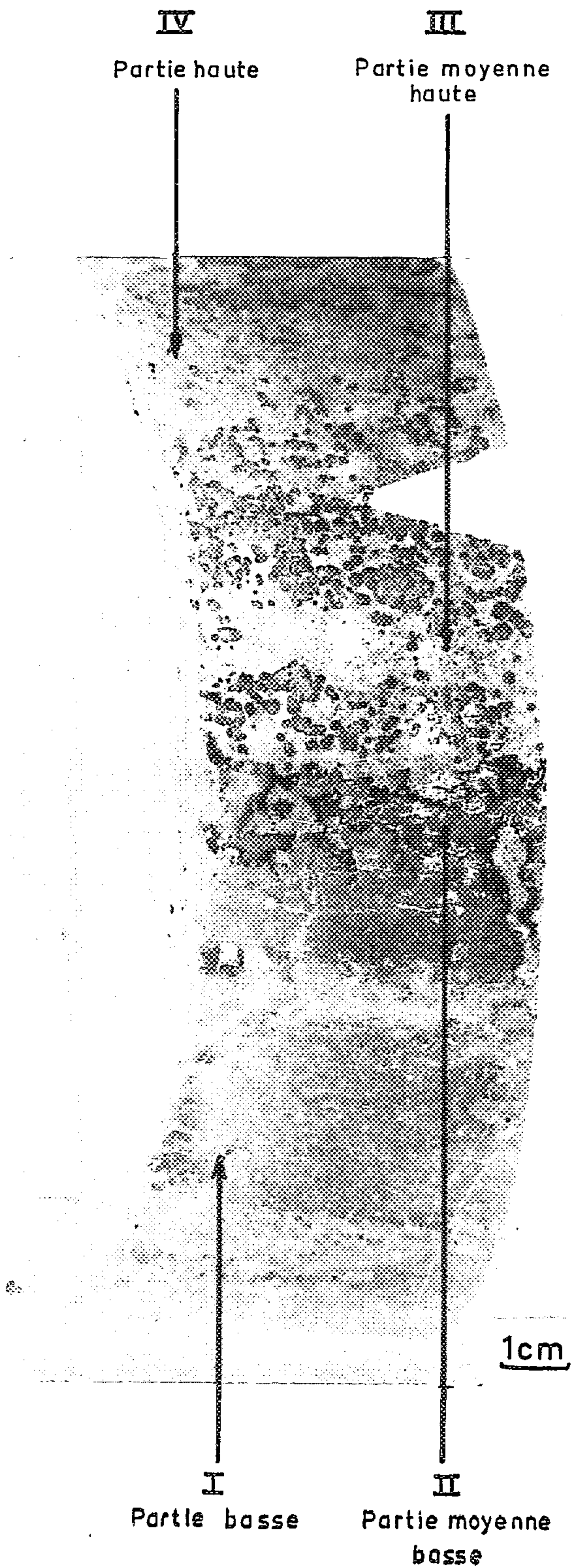



Fig. 1

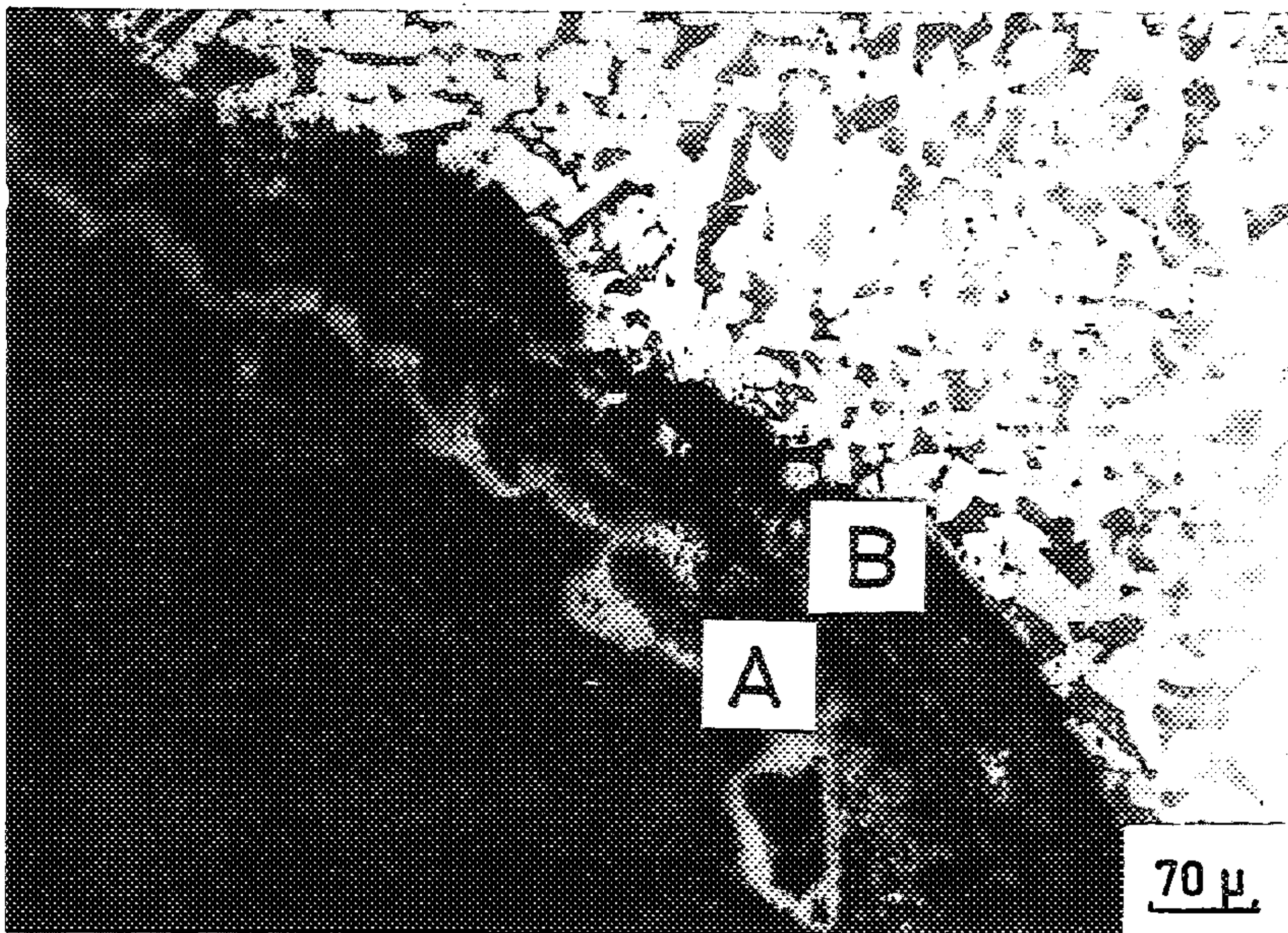



Fig. 2

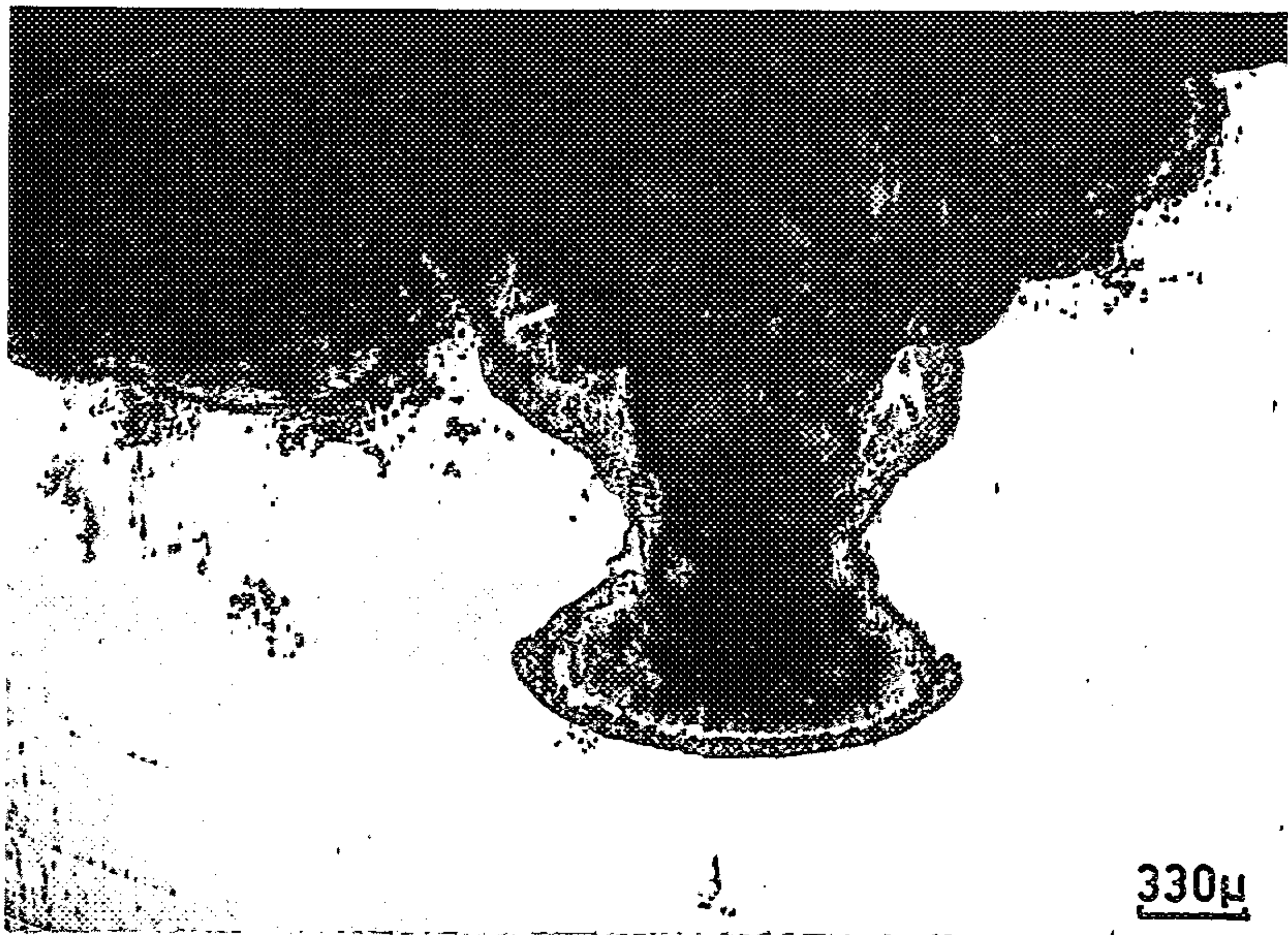



Fig. 3

effectués sur la kansite ont montré que ce corps chauffé à 65° C pendant 15 h en tube scellé, donnait un diagramme très riche en ce produit nouveau; par contre, à 80° et jusqu'à 150° C, en présence de fer, la proportion de ce produit était minime. La kansite relativement stable jusqu'à 150° C en présence de fer a complètement disparu à 200° C. Le produit nouveau subsiste au contraire au-delà de 200° C.

Nous nous proposons d'étudier en détail le processus de formation du produit inconnu et d'en déterminer la nature, à la fois par voie chimique et par voie cristallographique. Dès maintenant, nous avons constaté que le chauffage de ce produit inconnu vers 250° donnait naissance à de la pyrrhotine, ce qui amène à penser qu'il s'agit bien d'un sulfure.

2. La présence d'une quantité importante de *fer* $\alpha$ et de FeO, ainsi que des traces de $Fe_3O_4$, *kansite, pyrrhotine* et produit inconnu dans la partie de la canalisation en contact avec le liquide et superficiellement (échantillon I).

En sous-couche après un premier grattage de la surface, il reste FeO et $Fe_3O_4$. Le fer est recouvert directement de FeO.

3. La présence en quantité importante de *kansite* et de produit inconnu, ainsi qu'une faible quantité de *pyrrhotine* et des traces de FeO et $Fe_3O_4$ dans la partie de la canalisation en contact avec le gaz brut de Lacq et superficiellement (échantillons II, III et IV).

En sous-couche après un premier grattage de la surface, il reste la *kansite* et la *pyrrhotine* et en sous-couche profonde après un second grattage, seule la *kansite subsiste.* Celle-ci se forme directement sur le fer et y semble assez fortement attachée; elle est toujours accompagnée d'un peu de *pyrrhotine.* Le fer en fins cristaux et les oxydes se détachent assez facilement de la couche de *kansite.*

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) Pour la composition chimique nominale de l'effluent, se reporter à la Note de J. A. TERNISIEN, A. SERVASIER, S. BARBEZAT et M. BONNET-GROS, *Comptes rendus,* 249, 1959, p. 1655.

(2) J. FEGER, *Bull. A. F. T. P.,* n° 119, 1956.

(3) R. ENOUS, *Ch. Industrie,* 79, n° 6, 1958, p. 725-742.

*(Centre de Recherches de Pau de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine et Laboratoire des Rayons X du C. N. R. S.)*

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Coprécipitation d'espèces chimiques macromoléculaires. Influence de la masse moléculaire sur le comportement du système ternaire acide polyacrylique-eau-polyvinylpyrrolidone.* Note (*) de MM. **Jean Néel** et **Bernard Sébille**, présentée par M. Jacques Duclaux.

En solution aqueuse, l'acide polyacrylique (APA) et la polyvinylpyrrolidone (PVP) réagissent en formant un précipité insoluble dans lequel le rapport des masses des deux polymères associés varie en fonction des quantités relatives de ces deux constituants dans l'ensemble du système. Dans une certaine zone de concentration, la masse moléculaire des échantillons utilisés modifie légèrement la répartition des deux constituants macromoléculaires dans les deux phases.

Dans une récente Communication [1], nous avons décrit quantitativement la précipitation d'une solution aqueuse de polyvinylpyrrolidone par addition de quantités croissantes d'une solution également aqueuse d'acide polyacrylique en donnant les valeurs du rapport $r$ :

$$r = \frac{\text{Nombre de motifs monomères APA}}{\text{Nombre de motifs monomères APA} + \text{nombre de motifs monomères PVP}}$$

pour l'ensemble du système et pour le précipité qui se forme dans ces conditions.

Les résultats que nous rapportons ci-dessous ont pour objet plus parti-

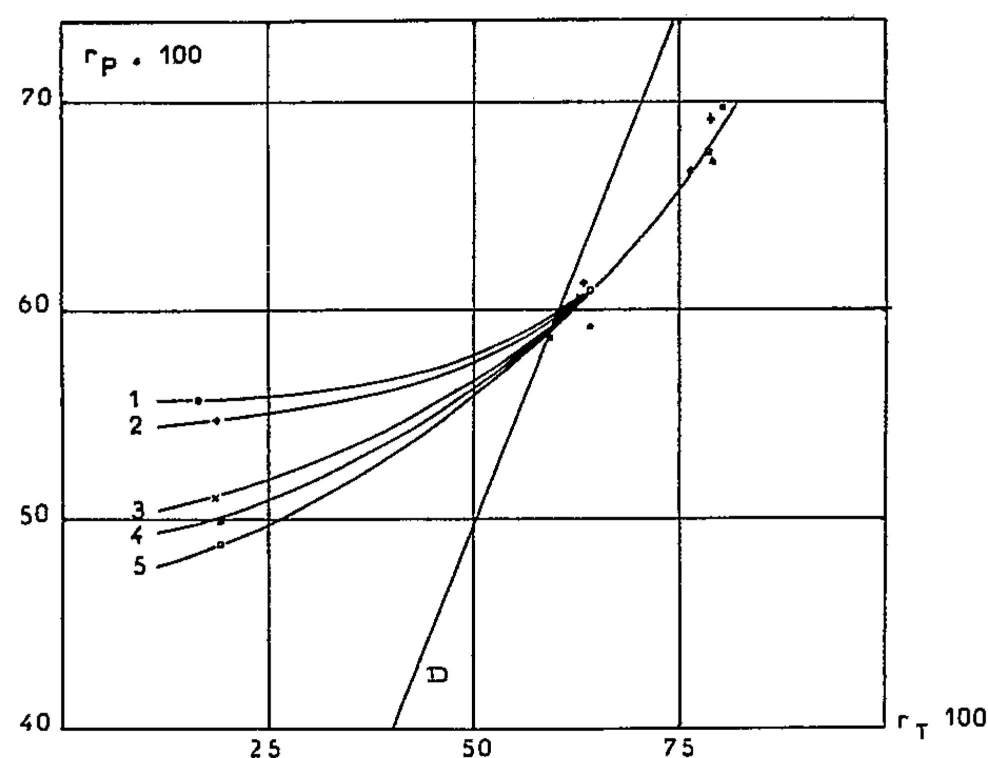



Fig. 1. — Variation de la valeur $r_P$ du rapport $r$ dans le précipité en fonction de la valeur $r_T$ du même rapport dans l'ensemble du système pour des équilibres obtenus en ajoutant une solution d'APA ($[\eta]_{25^\circ C}$ dans HCl N = 14,2 cm³.$g^{-1}$) de concentration 1,26 % dans des solutions de PVP de masses moléculaires différentes.

1. Concentration initiale en PVP : 2,48 %. $[\eta]_{25^\circ C}$ = 55,3 cm³.g⁻¹
2. » » 2,10 %. $[\eta]_{25^\circ C}$ = 50,3 »
3. » » 2,12 %. $[\eta]_{25^\circ C}$ = 38,3 »
4. » » 2,06 %. $[\eta]_{25^\circ C}$ = 24,0 »
5. » » 2,03 %. $[\eta]_{25^\circ C}$ = 15,8 »

La droite D est la diagonale $r_P = r_T$.

culier de préciser l'influence éventuelle de la masse moléculaire sur ces équilibres.

Résultats expérimentaux. — Des quantités croissantes d'une solution aqueuse d'acide polyacrylique de concentration pondérale 1,26 % sont introduites goutte à goutte dans des solutions aqueuses de polyvinylpyrrolidone (concentration pondérale initiale voisine de 2 %) numérotées de 1 à 5.

Les différentes solutions de polyvinylpyrrolidone se distinguent entre elles par la masse moléculaire des échantillons dissous. Ceux-ci ont été isolés par fractionnement d'un produit brut préparé par polymérisation, en l'absence de tout catalyseur, d'un monomère préalablement rectifié.

Dans chaque cas nous avons établi, par analyse chimique, la correspondance entre la valeur $r_T$ du rapport $r$ dans l'ensemble du système et la valeur $r_P$ de cette même grandeur dans le précipité. Le tableau I rassemble ces résultats avec les indications relatives aux échantillons de polyvinylpyrrolidone utilisés (viscosité intrinsèque, masse moléculaire et concentration initiale de la solution). L'acide polyacrylique avait à 25° C, une viscosité intrinsèque $[\eta]_{25^\circ C} = 14,2\ cm^3.g^{-1}$. Sa concentration initiale était $(C_0)_{APA} = 1,26\ \%$.

Tableau I.

| Caractéristiques de l'échantillon de polyvinylpyrrolidone. | $r_T$. | $r_P$. | $\frac{r_P}{r_T}$. |
|---|---|---|---|
| *Fraction* n° 1 : | | | |
| $[\eta]_{25^\circ C} = 55,3$ | 0,164 | 0,557 | 3,40 |
| $M_{visc} = 137\,400$ | 0,593 | 0,587 | 0,99 |
| $(C_0)_{PVP} = 2,48\%$ | 0,763 | 0,667 | 0,87 |
| *Fraction* n° 2 : | | | |
| $[\eta]_{25^\circ C} = 50,3$ | 0,188 | 0,548 | 2,91 |
| $M_{visc} = 116\,100$ | 0,633 | 0,613 | 0,97 |
| $(C_0)_{PVP} = 2,10\%$ | 0,787 | 0,692 | 0,88 |
| *Fraction* n° 3 : | | | |
| $[\eta]_{25^\circ C} = 38,3$ | 0,187 | 0,510 | 2,73 |
| $M_{visc} = 81\,300$ | 0,630 | 0,606 | 0,96 |
| $(C_0)_{PVP} = 2,12\%$ | 0,786 | 0,676 | 0,86 |
| *Fraction* n° 4 : | | | |
| $[\eta]_{25^\circ C} = 24,0$ | 0,192 | 0,500 | 2,60 |
| $M_{visc} = 41\,700$ | 0,641 | 0,592 | 0,92 |
| $(C_0)_{PVP} = 2,06\%$ | 0,791 | 0,671 | 0,85 |
| *Fraction* n° 5 : | | | |
| $[\eta]_{25^\circ C} = 15,8$ | 0,193 | 0,488 | 2,53 |
| $M_{visc} = 22\,950$ | 0,643 | 0,610 | 0,95 |
| $(C_0)_{PVP} = 2,03\%$ | 0,802 | 0,698 | 0,87 |

$[\eta]_{25^\circ C}$, viscosité intrinsèque à 25°C de la fraction de PVP en solution dans l'eau, exprimée en $cm^3.g^{-1}$ $M_{visc}$, masse moléculaire moyenne viscosimétrique calculée par $[\eta]_{25} = 1,4.10^{-2}\,M^{0,70}$; $(C_0)_{PVP}$, concentration initiale de la solution de PVP.

*Conclusions.* — Les conclusions qui peuvent être tirées de cette étude apparaissent sur la figure 1.

La relation entre la composition du précipité et celle du système total est indépendante de la masse moléculaire de la polyvinylpyrrolidone lorsque la quantité d'acide polyacrylique introduite est suffisante pour provoquer la précipitation totale de la polyvinylpyrrolidone. Ceci se produit lorsque le rapport $r_T$ devient égal ou supérieur à la valeur $(r_T)_c = 60\%$ pour laquelle précipité et système total sont caractérisés par une même valeur de $r$. Pour de plus faibles concentrations en acide, les expériences réalisées sur des fractions de polyvinylpyrrolidone de masses moléculaires différentes nous ont conduits à des valeurs de $r_P$ légèrement mais significativement différentes. Dans ce domaine de concentrations la précipitation du polymère vinylique est incomplète et la phase solide est vraisemblablement formée d'une association des deux constituants macromoléculaires dans le rapport caractéristique $(r_T)_c$ imbibée d'une solution vinylique dont la concentration peut être rendue légèrement inférieure à celle du surnageant par suite d'un effet de sélection analogue à celui que nous avons décrit dans de précédentes publications ([2]). Ce dernier phénomène s'intensifiant lorsque la masse moléculaire du polymère « exclu » augmente, est à l'origine de la variation des valeurs trouvées pour $r_P$.

(*) Séance du 1er février 1960.

([1]) J. Néel et B. Sébille, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1052.

([2]) J. Néel, *Ann. Chimie*, 2, 1957, p. 870.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, École Supérieure de Physique et Chimie*, 10, *rue Vauquelin, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence et quelques propriétés du sélénite neutre d'uranium tétravalent*, $U(SeO_3)_2$. Note (*) de M. **Parviz Khodadad**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'auteur décrit le mode de préparation qui est rendu délicat du fait des caractères particuliers du produit. L'étude des propriétés chimiques a permis de mettre en évidence, notamment, l'existence d'un phénomène d'oxydoréduction intramoléculaire dans ce composé.

*Méthode de préparation.* — Dans une solution aqueuse d'acide acétique à 20 % nous dissolvons des cristaux de chlorure d'uranium (IV) $UCl_4$ ([1]). Aussitôt, nous ajoutons à cette liqueur, un léger excès d'une solution aqueuse d'acide sélénieux à 30 % environ. Un abondant précipité gélatineux vert bleu se forme qu'on doit laver avec une solution d'acide acétique à 10 %. Le lavage est mené le plus rapidement possible; nous procédons par centrifugation.

Lorsque les eaux de lavage ne contiennent plus d'ions chlore, on lave 2-3 fois à l'eau pure et arrête l'opération. On sèche le produit sous vide et en présence de potasse fondue, jusqu'à poids constant. On verra la justification de ces précautions lors de l'étude des propriétés chimiques. Par pulvérisation de ce produit, on obtient une poudre vert bleu qu'on conserve à l'abri de l'air.

*Analyse.* — On dissout la prise d'essai dans de l'acide chlorhydrique au 1/3 en présence de brome et en s'aidant d'un chauffage modéré. On sépare le sélénium à l'état élémentaire au moyen d'hydrazine. L'uranium est transformé en oxyde $U_3O_8$. Le résultat moyen de nos analyses est consigné ci-après :

| | | U %. | Se %. | O %. |
|---|---|---|---|---|
| Pour $U(SeO_3)_2$ | trouvé...... | 48,25 | 31,80 | - |
| | théorie..... | 48,39 | 32,18 | 19,51 |

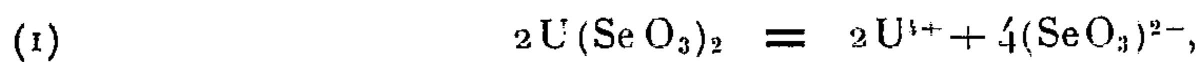
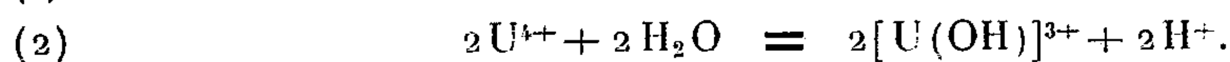
Le sélénite d'uranium (IV) obtenu dans les conditions ci-dessus est amorphe. Nos divers essais en vue de sa cristallisation sont restés infructueux. En effet, les moyens calorifiques amènent assez rapidement la décomposition du produit et rendent, de ce fait, une cristallisation éventuelle sans objet.

La mesure de la densité de ce corps nous a donné $d_0^4 = 5{,}02$.

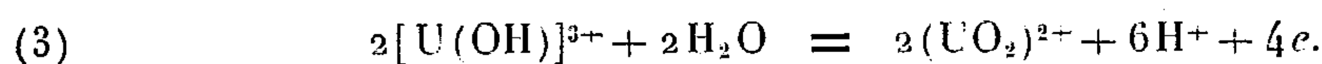
La susceptibilité magnétique spécifique du produit mesurée à 20° C est $\chi_s = 4{,}5527 \cdot 10^{-6}$ C. G. S.

*Action de l'eau.* — Le sélénite d'uranium (IV) subit une transformation au contact de l'eau. Cette réaction, très lente à la température ordinaire, s'accélère par le chauffage. Dans l'étude expérimentale, afin d'éviter une intervention éventuelle de l'oxygène de l'air, nous opérons comme suit : Du sélénite d'uranium (IV) et de l'eau sont introduits dans un tube épais

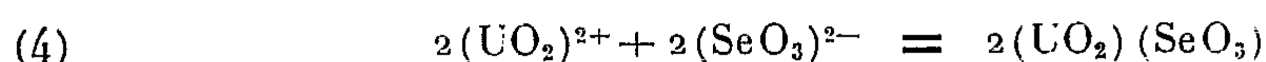
en Pyrex. On scelle ce tube après l'avoir vidé d'air et on le porte à 100° C pendant 20 h. L'analyse détaillée des produits de cette expérience conduit au schéma suivant de la réaction


(1) $$2\,U(SeO_3)_2 = 2\,U^{4+} + 4(SeO_3)^{2-},$$

(2) $$2\,U^{4+} + 2\,H_2O = 2[U(OH)]^{3+} + 2\,H^{+}.$$

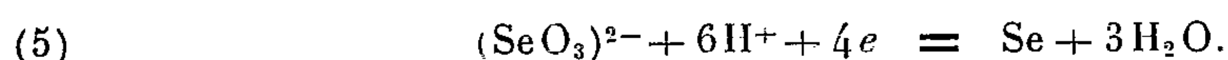
En présence d'un réducteur, les ions $(SeO_3)^{2-}$ en l'occurence, on a la réaction


(3) $$2[U(OH)]^{3+} + 2\,H_2O = 2(UO_2)^{2+} + 6\,H^{+} + 4e.$$

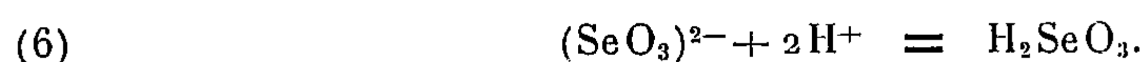
Les ions sélénieux issus de la relation (1) vont se partager entre les réactions ci-après. Ils donnent, d'une part, du sélénite d'uranyle,


(4) $$2(UO_2)^{2+} + 2(SeO_3)^{2-} = 2(UO_2)(SeO_3)$$

et, d'autre part, du sélénium par suite de leur réduction provoquée par la réaction (3) :


(5) $$(SeO_3)^{2-} + 6\,H^{+} + 4e = Se + 3\,H_2O.$$

Une dernière fraction, qui se retrouve telle quelle dans la liqueur finale, correspond à la relation


(6) $$(SeO_3)^{2-} + 2\,H^{+} = H_2SeO_3.$$

La réaction globale s'écrit alors


$$2\,U(SeO_3)_2 + H_2O = 2(UO_2)(SeO_3) + Se + H_2SeO_3.$$

Le sélénite d'uranyle ainsi obtenu est cristallisé.

Cette réaction est totale car le sélénite d'uranyle formé est stable dans les conditions opératoires ci-dessus et ne peut pas provoquer le processus inverse.

On peut remarquer que la vitesse de la réaction globale est conditionnée :

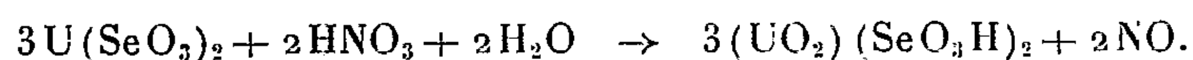
— par l'ionisation du sélénite d'uranium (IV) dans l'eau;

— surtout par la vitesse de la réaction (2); on sait que celle-ci est favorisée par la chaleur et inhibée par l'acidité du milieu.

*En résumé*, dans la réaction de l'eau avec le sélénite d'uranium (IV) l'action réciproque des produits d'hydrolyse donne lieu à un phénomène d'oxydoréduction sans l'aide extérieure, donc intramoléculaire.

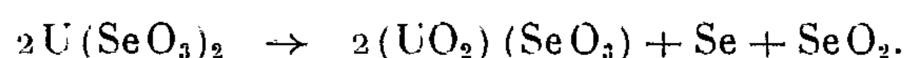
*Action des acides.* — Le sélénite d'uranium (IV) est difficilement soluble dans les acides. Avec l'acide chlorhydrique il se produit une liqueur verte dans laquelle il est facile de déceler les ions $U^{4+}$ et $(SeO_3)^{2-}$. Cette solution chlorhydrique se conserve bien car la très forte acidité du milieu empêche l'hydrolyse des ions $U^{4+}$ dont la concentration est pourtant très forte. Ce fait confirme l'interprétation que nous avons donnée plus haut de la réaction avec l'eau.

L'acide nitrique agit en premier lieu comme oxydant :


$$3\,U(SeO_3)_2 + 2\,HNO_3 + 2\,H_2O \rightarrow 3(UO_2)(SeO_3H)_2 + 2\,NO.$$

Le sélénite acide d'uranyle ainsi formé se dissout ensuite dans un excès d'acide. On peut éviter cet excès d'acide nitrique ou bien l'éliminer par évaporation au bain-marie, si l'on désire séparer ce sel d'uranyle à l'état cristallisé.

*Décomposition thermique.* — 1° Le sélénite d'uranium (IV) est chauffé dans un tube vide d'air et scellé. Avant 200° C il n'y a pas de modification notable. Dans une expérience réalisée à 600° C, l'identification chimique et cristallographique des produits obtenus nous a permis de conclure au schéma suivant de la réaction



$$2U(SeO_3)_2 \rightarrow 2(UO_2)(SeO_3) + Se + SeO_2.$$

2° Dans une autre série d'expériences nous avons chauffé le sélénite d'uranium (IV) sous une pression maintenue à 1/1000 mm Hg. Jusqu'aux environs de 200° C on peut considérer la vitesse de réaction comme nulle. Après un chauffage de 8 h à 300° C un dégagement de sélénium et d'anhydride sélénieux laisse un résidu amorphe comme le montre le spectrogramme X. Entre 400 et 550° C, l'analyse chimique complète et l'étude aux rayons X des produits de la dissociation conduisent à la relation



$$6U(SeO_3)_2 \rightarrow 2U_3O_8 + 3Se + 9SeO_2 + O_2.$$

*En conclusion*, l'ensemble de cette étude met en relief le phénomène d'oxydoréduction interne qui donne lieu au passage du cation à l'état d'oxydation supérieure aux dépens de la réduction d'une fraction du groupement anionique.

(*) Séance du 8 février 1960.

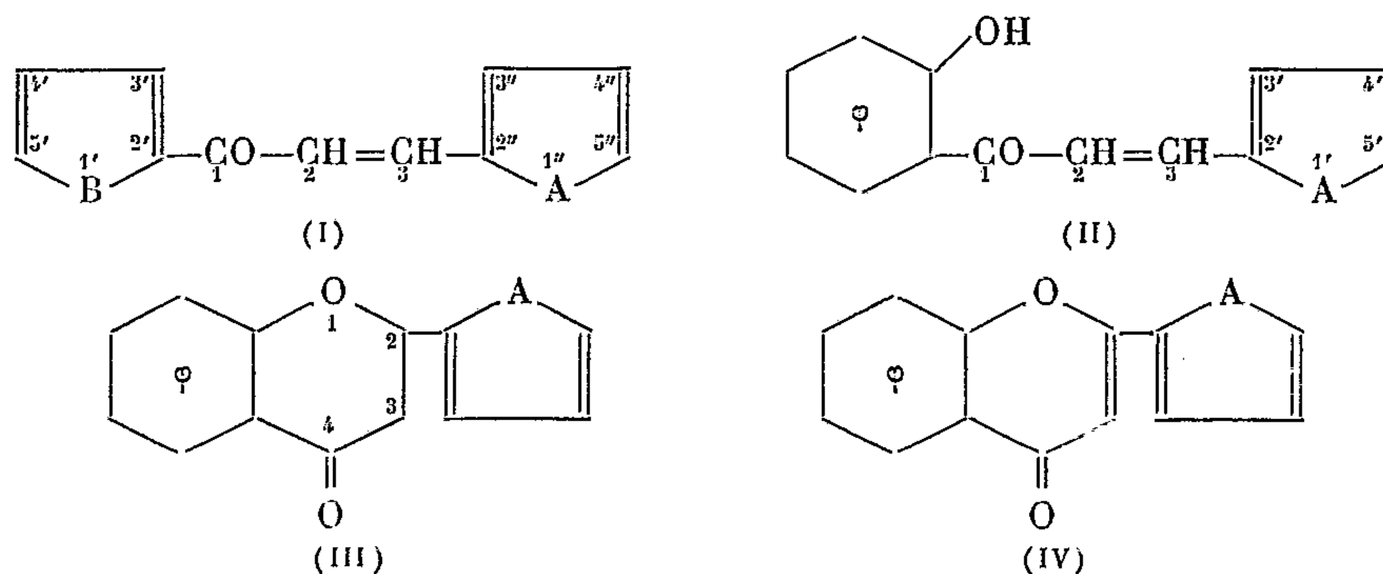
(1) P. KHODADAD et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 462.

(*Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de chalcones, hydroxychalcones, chromanones et chromones dérivées d'aldéhydes et de cétones hétérocycliques.* Note (*) de MM. **Jean Tirouflet** et **André Corvaisier**, transmise par M. Marcel Delépine.

La substitution du noyau aromatique par un noyau hétérocyclique dans les composés du type chalcone, chromanone et chromone est facilement réalisable en partant d'aldéhydes et de cétones convenables. Toutefois le formyl-2 pyrrol donne parfois des réactions secondaires anormales.

Les composés hétérocycliques des types (I) à (IV) ont été préparés systématiquement en vue de recherches biochimiques [1] et physicochimiques (étude de l'isomérie éthylénique et du comportement polarographique).




(A et B = O, S ou NH).

*Chalcones hétérocycliques* (I). — Les différents composés (I) ont été obtenus par condensation de l'acétyl-2 thiophène ou de l'acétyl-2 pyrrol sur le formyl-2 thiophène, le formyl-2 pyrrol, les nitro-4 et nitro-5 formyl-2 thiophène ou les nitro-4 et nitro-5 formyl-2 pyrrol dont la synthèse a été indiquée récemment [2]. La nature et la concentration optimales de l'agent de condensation doivent être choisies en fonction des composés de départ. Pour A = O, S ou NH, la soude à 10 % donne des résultats acceptables si B = S. Mais si les deux hétérocycles sont des noyaux pyrroliques (A = B = NH) le meilleur agent de condensation est la soude alcoolique à 50 %.

Le [thiényl-2′]-1 [nitro-5″ thiényl-2″]-3 propène-2 one-1 ($C_{11}H_7NO_3S_2$), F 198°, a été préparé en milieu acétique en présence d'acide sulfurique. Malgré plusieurs essais nous n'avons pu obtenir les composés (I) sous deux formes isomères. Toutefois le [thiényl-2″]-1 [pyrryl-2′]-3 propène-2 one-1 ($C_{11}H_9NOS$), F 148°, fond en donnant un liquide qui ne tarde pas à se solidifier. Les cristaux fondent à nouveau vers 160°. Dans la préparation du [pyrryl-2′]-1 [thiényl-2″]-3 propène-2 one-1 ($C_{11}H_9NOS$), F 152°, nous avons isolé un composé fondant à 116° dont la formule brute ($C_{11}H_{11}NO_2S$)

correspond au cétol intermédiaire. Plusieurs chalcones isolés sont fortement colorés en jaune. Leurs caractéristiques seront publiées ultérieurement.

*Hydroxychalcones hétérocycliques* (II). — Ces composés ont été préparés comme voie d'accès aux chromanones et chromones hétérocycliques (III) et (IV). La condensation entre l'hydroxyacétophénone et les aldéhydes hétérocycliques a été conduite soit en milieu alcalin (soude ou pipéridine), soit en milieu acide (acide acétique + $H_2SO_4$ ou HCl sec en solution alcoolique). Nous avons ainsi isolé : *o*-hydroxy [thiényl-2′]-3 acrylophénone ($C_{13}H_{10}O_2S$), F 100°; *o*-hydroxy [nitro-5′ thiényl-2′]-3 acrylophénone ($C_{13}H_9NO_4S$), F 190°; *o*-hydroxy [nitro-4′ thiényl-2′]-3 acrylophénone ($C_{13}H_9NO_4S$), F 168°; *o*-hydroxy [pyrryl-2′]-3 acrylophénone ($C_{13}H_{11}NO_2$), F 140°; *o*-hydroxy [nitro-5′ pyrryl-2′]-3 acrylophénone ($C_{13}H_{10}N_2O_4$), F 218°; *o*-hydroxy [nitro-4′ pyrryl-2′]-3 acrylophénone ($C_{13}H_{10}N_2O_4$), F 258°.

Tous ces composés sont colorés en jaune ou orangé.

Dans la condensation de l'hydroxyacétophénone avec l'aldéhyde pyrrolique, effectuée en présence de pipéridine à chaud, il se produit un composé secondaire fortement coloré en rouge et fondant à 152°. L'analyse de ce composé conduit à $C_{18}H_{14}N_2O_2$. Cette formule correspond à un produit de condensation entre une molécule de cétone et deux molécules de pyrrolaldéhyde réagissant sous la forme hydroxyméthylénique. D'autre part, dans le cas de la condensation de l'*o*-hydroxyacétophénone et du nitro-5 thiophènealdéhyde-2 en présence de méthylate de sodium, on obtient un composé $C_{13}H_{11}NO_5S$, F 154°, qui est vraisemblablement le cétol intermédiaire.

*Chromanones hétérocycliques* (III). — Les chromanones-4 à substituant hétérocyclique sur le sommet 2 sont obtenues par cyclisation des hydroxychalcones en présence d'acétate de sodium [3]. La séparation de la chromanone et du produit de départ se fait au mieux par chromatographie sur colonne d'alumine. Dans cette série nous avons isolé quatre composés : [furyl-2′]-2 chromanone-4 ($C_{13}H_{10}O_3$), F 80° [lit. F 80° [4]]; [thiényl-2′]-2 chromanone-4 ($C_{13}H_{10}O_2S$), F 88-90°; [nitro-5′ pyrryl-2′]-2 chromanone-4 ($C_{13}H_{10}N_2O_4$), F 162°; [nitro-4′ pyrryl-2′]-2 chromanone-4 ($C_{13}H_{10}N_2O_4$), F 194°.

*Chromones hétérocycliques* (IV). — L'action d'un chlorure d'acide hétérocyclique convenable sur l'*o*-hydroxyacétophénone [5], suivie d'un réarrangement et d'une déshydratation conduit aux chromones (IV) [6] : [furyl-2′]-2 chromone ($C_{13}H_8O_3$), F 138° [lit. F 135° [7]]; [thiényl-2′]-2 chromone ($C_{13}H_8O_2S$), F 102°; [nitro-5′ thiényl-2′]-2 chromone ($C_{13}H_7NO_4S$), F 222°; [nitro-4′ thiényl-2′]-2 chromone ($C_{13}H_7NO_4S$), F 226°.

Nous avons également obtenu les deux premiers composés par déshydrogénation des chromanones (III) sous l'action de $PCl_5$ [8] et par action de l'anhydride sélénieux sur l'hydroxychalcone correspondante [9].

Nous publierons ultérieurement les résultats obtenus dans les séries des hydroxy-3 chromones et des hydroxy-3 chromanones.

(*) Séance du 8 février 1960.

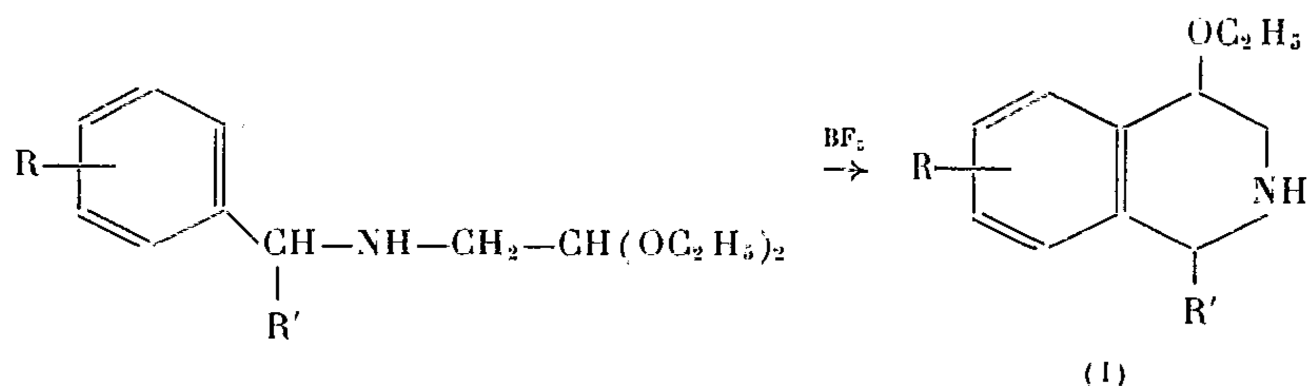
(1) N. P. Buu-Hoï, N. Dat Xuong et M. Sy, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1646.
(2) J. Tirouflet et P. Fournari, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2003.
(3) M. Shimokoriyama, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4199.
(4) Y. Otsuka, *J. Chem. Soc. Japon*, 65, 1944, p. 539.
(5) W. Baker, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 1386.
(6) Wheeler, *Sc. Proc. Roy. Dublin Soc.*, 24, 1948, p. 291; *Org. Synth.*, 32, 1952, p. 72.
(7) W. D. Ollis et D. Weight, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3826.
(8) A. Loweinbein, *Ber.*, 57, 1924, p. 1515.
(9) H. S. Mahal, H. S. Rai et R. Venkataraman, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 866.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

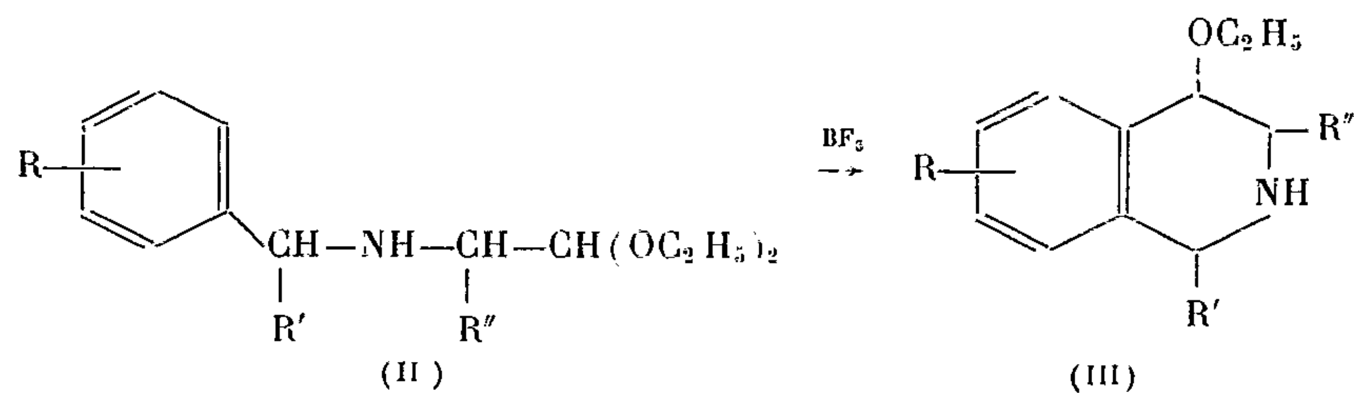
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines substituées en position* 3. Note (*) de M[lle] **Nicole Vinot**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les N-benzylaminoacétals de formule $R—C_6H_4—CH(R')—NH—CH(R'')—CH(OC_2H_5)_2$ se cyclisent sous l'action du fluorure de bore en donnant des éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines substituées en position 3. Par décomposition catalytique sur palladium on passe aux isoquinoléines correspondantes.

Nous avons déjà montré ([1]) que les N-benzylaminoacétals diéthyliques substitués en α par rapport au noyau benzènique se cyclisaient sous l'action du fluorure de bore gazeux pour donner des éthoxy-4 tétrahydroisoquinoléines :




On pouvait donc penser qu'en soumettant les N-benzylamino-1 alcoyl (ou aryl)-1 diéthoxy-2.2 éthanes au même traitement, il serait possible d'obtenir des éthoxy-4 tétrahydroisoquinoléines substituées en position 3 :

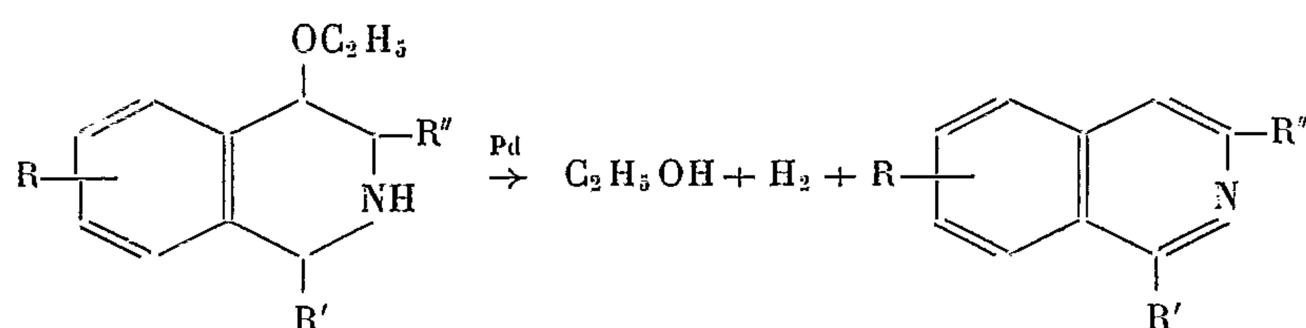



C'est ainsi que nous avons préparé ces tétrahydroisoquinoléines, avec des rendements de 30 à 70 % selon la nature des substituants, en employant un mode opératoire absolument identique à celui que nous avons décrit pour obtenir les isoquinoléines de formule (I).

Ces tétrahydroisoquinoléines sont des liquides stables dans les cas où $R = R' = H$ et $R = H$, $R' = C_6H_5$; peu stables dans les autres cas. Ce sont des composés qui forment facilement des oxalates et des dérivés N-nitrobenzoylés qui cristallisent bien dans l'alcool.

Par chauffage à ébullition de la tétraline pendant 2 h, en présence de charbon palladié, ces éthoxy-4 tétrahydroisoquinoléines se décomposent en perdant *une molécule d'alcool* et *une molécule d'hydrogène* et donnent

les isoquinoléines elles-mêmes qui sont isolées à l'état de picrate :




*Méthyl*-3 *éthoxy*-4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine* $C_{12}H_{17}ON$ (obtenue par cyclisation du N-benzylamino-1 méthyl-1 diéthoxy-2.2 éthane, Rdt 50 %).

Liquide mobile, stable, $É_{12}$ 133-135°; $n_D^{19}$ 1,533; $d_4^{19}$ 1,021. *Oxalate*, F 158-160°. *Dérivé* N-*p-nitrobenzoylé*, F 127-128°.

Par décomposition catalytique on passe à la méthyl-3 isoquinoléine dont le picrate fond à 197-198° (2) (Rdt 51 %).

*Éthyl*-3 *éthoxy*-4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine* $C_{13}H_{19}ON$ (cyclisation du N-benzylamino-1 éthyl-1 diéthoxy-2.2 éthane, Rdt 63 %).

Liquide mobile, stable, $É_{18}$ 152-155°; $n_D^{22}$ 1,530; $d_4^{22}$ 1,027. *Oxalate*, F 146-148°. *Dérivé* N-*p-nitrobenzoylé*, F 150-152°. *Isoquinoléine correspondante*, picrate F 170-172° (3) (Rdt 88 %).

*Phényl*-3 *éthoxy*-4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine* $C_{17}H_{19}ON$ (cyclisation du N-benzylamino-1 phényl-1 diéthoxy-2.2 éthane, Rdt 68 %).

Liquide visqueux, stable, $É_{25}$ 210-212°; $n_D^{20}$ 1,589. *Isoquinoléine correspondante* F 102-104 (4) (Rdt 30 %).

*Diméthyl*-3.6 *éthoxy*-4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine* $C_{13}H_{19}ON$ [cyclisation du N-(méthyl-4 benzyl) amino-1 méthyl-1 diéthoxy-2.2 éthane, Rdt 32 %].

Liquide mobile, instable, $É_{12}$ 153-155°; $n_D^{19}$ 1,527. *Oxalate*, F 112-113°. *Dérivé* N-*p-nitrobenzoylé*, F 170-172°. *Isoquinoléine correspondante*, picrate F 193-195° (Rdt 32 %).

*Éthyl*-3 *éthoxy*-4 *méthyl*-6 *tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine* $C_{14}H_{21}ON$ [cyclisation du N-(méthyl-4 benzyl) amino-1 éthyl-1 diéthoxy-2.2 éthane, Rdt 34 %].

Liquide mobile, instable, $É_{12}$ 151-153°; $n_D^{19}$ 1,540. *Oxalate*, F 90-92°. *Isoquinoléine correspondante*, picrate F 194-196° (Rdt 55 %).

*Phényl*-3 *éthoxy*-4 *méthyl*-6 *tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine* $C_{18}H_{21}ON$ [cyclisation du N-(méthyl-4 benzyl) amino-1 phényl-1 diéthoxy-2.2 éthane, Rdt 45 %].

Liquide très visqueux, assez stable, $É_{0,1}$ 150-153°; $n_D^{18}$ 1,577. *Oxalate*, F 122-124°. *Isoquinoléine correspondante*, picrate F 216-217° (Rdt 70 %).

*Phényl*-1 *méthyl*-3 *éthoxy*-4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine* $C_{18}H_{21}ON$ (cyclisation du N-benzhydrylamino-1 méthyl-1 diéthoxy-2.2 éthane, Rdt 48 %).

Liquide visqueux, stable, $É_{15}$ 195-200°; $n_D^{21}$ 1,572. *Oxalate*, F 230-232°. *Isoquinoléine correspondante*, picrate F 197-198° [5] (Rdt 70 %).

*Phényl-1 éthyl-3 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine* $C_{19}H_{23}ON$ (cyclisation du N-benzhydrylamino-1 éthyl-1 diéthoxy-2.2 éthane, Rdt 35 %).

Liquide visqueux, stable, $É_{0,1}$ 140-141°; $n_D^{19}$ 1,571. *Oxalate*, F 232-234°. *Dérivé N-p-nitrobenzoylé*, F 176-177°. *Isoquinoléine correspondante*, picrate F 158-160° [5], (Rdt 60 %).

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) R. Quelet et Mlle N. Vinot, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 909; Mlle N. Vinot, *Ann. chim.*, 3, 1958, p. 461-495.

(2) S. Gabriel et J. Colman, *Ber.*, 33, 1900, p. 993.

(3) F. Damerow, *Ber.*, 27, 1894, p. 2237.

(4) S. Gabriel et A. Neumann, *Ber.*, 25, 1892, p. 3573.

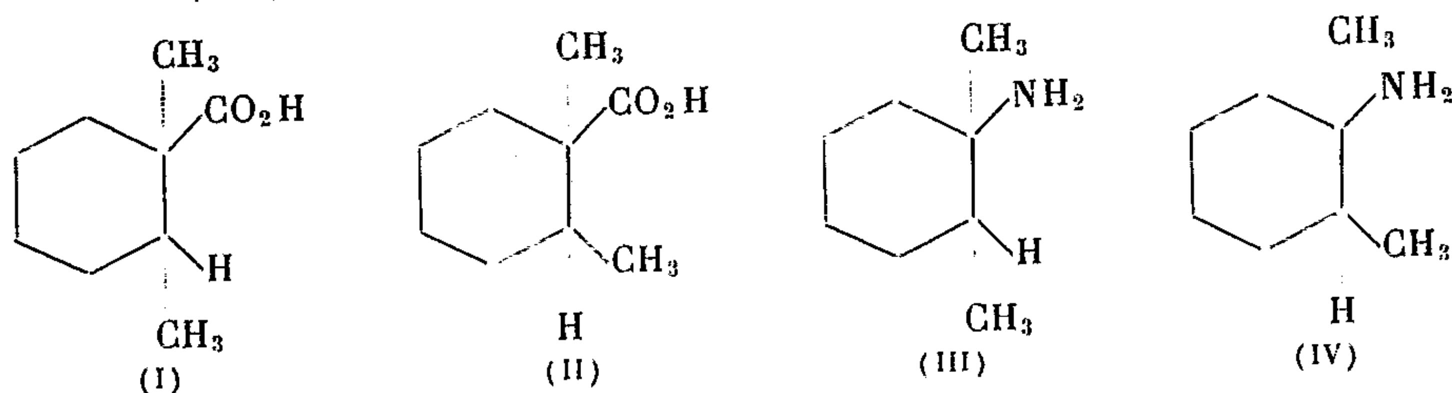
(5) W. H. Whaley et W. H. Hartung, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 650.

(*Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie des carboxy-1 et amino-1 diméthyl-1.2 cyclohexanes.* Note (*) de MM. **Robert Granger** et **Henri Técher**, transmise par M. Marcel Delépine.

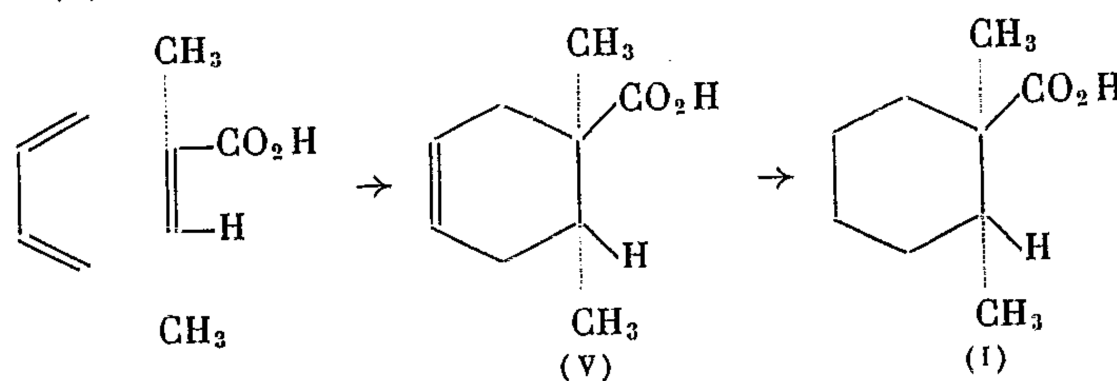
L'acide qui dérive du cis-diméthylcyclohexane résulte de la condensation de l'acide tiglique et du butadiène, suivie d'hydrogénation; l'autre, correspondant au trans-diméthylcyclohexane est formé par saturation de l'acide diméthyl-1.2 cyclohexène-2 carboxylique. Ces acides, ainsi que l'acide trans-diméthyl-1.2 cyclopentanecarboxylique, permettent d'établir la structure des amines correspondantes.

La présente Note a pour objet de faire connaître les acides diméthyl-1.2 cyclohexanecarboxyliques stéréoisomères (I) et (II) préparés, soit par synthèse diénique, soit par hydrogénation, et les diméthyl-1.2 cyclohexylamines (III) et (IV) dérivant de ces acides par dégradation d'Hofmann.




L'acide trans-diméthyl-1.2 cyclopentanecarboxylique et la trans-diméthyl-1.2 cyclopentylamine, analogues structuraux de (II) et (IV) ont été également obtenus.

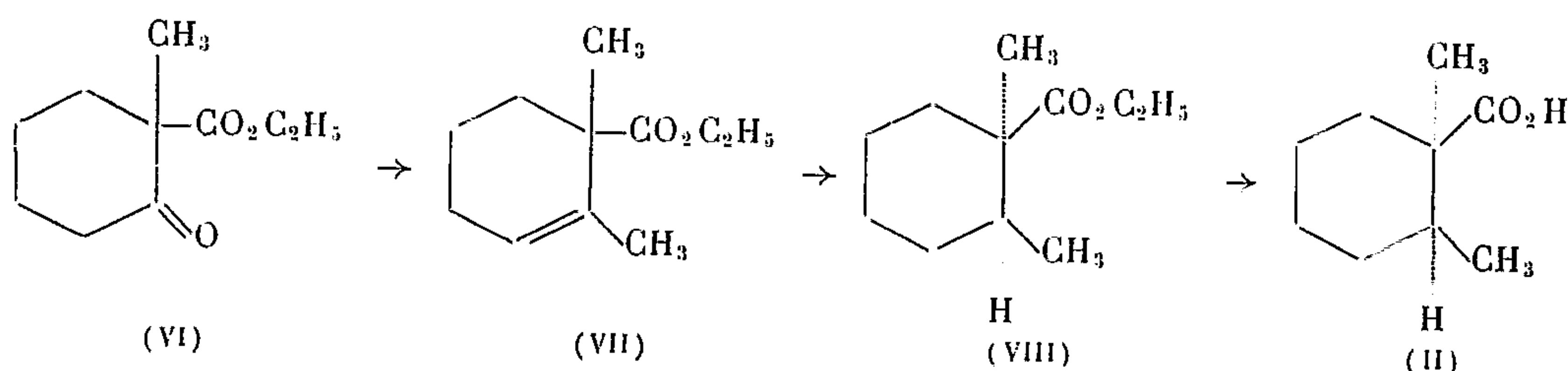
1. Carboxy-1 diméthyl-1.2 cyclohexanes. — 1° *Acide dérivant du cis-diméthylcy-1.2 cyclohexane.* — La condensation de l'acide méthyl-2 butène-2 oïque-1 (acide tiglique) avec le butadiène (50% excès), en solution toluénique à 220°, donne avec un faible rendement (12%) l'acide cis-diméthyl-1.2 cyclohexène-4 carboxylique (V) F 66-67°; $É_{0,3}$ 105-110°. Celui-ci est hydrogéné en présence de nickel Raney, en acide cis-diméthyl-1.2 cyclohexane-carboxylique (I) F 59-60°; $É_{14}$ 139-142°; amide F 88°.




L'existence d'un amide unique prouve que la condensation diénique est spécifiquement orientée comme O. Diels et K. Alder (¹) l'avaient observé avec l'acide crotonique.

2° *Acide dérivant du trans-diméthyl-1.2 cyclohexane.* — L'addition d'iodure de méthylmagnésium à la méthyl-1 carbéthoxy-1 cyclohexa-

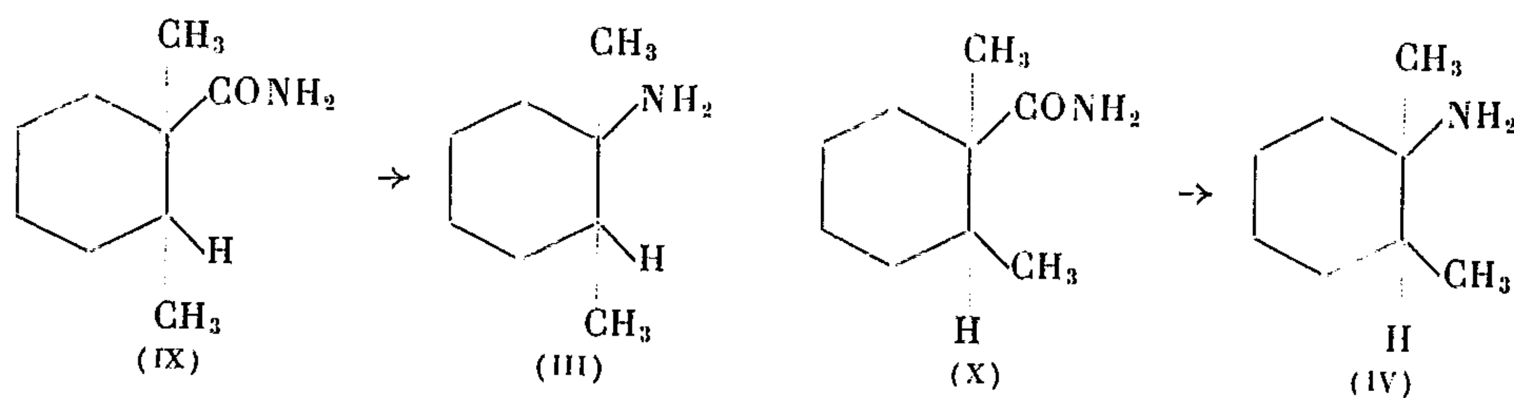
none-2 (VI), à — 15°, donne le diméthyl-1.2 hydroxy-2 cyclohexanecarboxylate d'éthyle qui est déshydraté par l'acide *p*-toluènesulfonique, à 170-180°, en diméthyl-1.2 cyclohexène-2 carboxylate d'éthyle (VII), $É_{18}$ 105-108; $n_D^{21}$ 1,4617 (Rdt 80 %). L'hydrogénation de (VII), dans l'acide acétique glacial, en présence d'oxyde de platine, a pour résultat la formation du trans-diméthyl-1.2 cyclohexanecarboxylate d'éthyle (VIII); $É_{16}$ 98°; $n_D^{21}$ 1,4490 (Rdt 90 %); celui-ci est hydrolysé, par reflux avec une solution de potasse dans le propanol, en acide trans-diméthyl-1.2 cyclohexanecarboxylique (II) F 14-15°; $É_{15}$ 140°; $n_D^{22}$ 1,4690 (Rdt 85 %); amide F 82°.



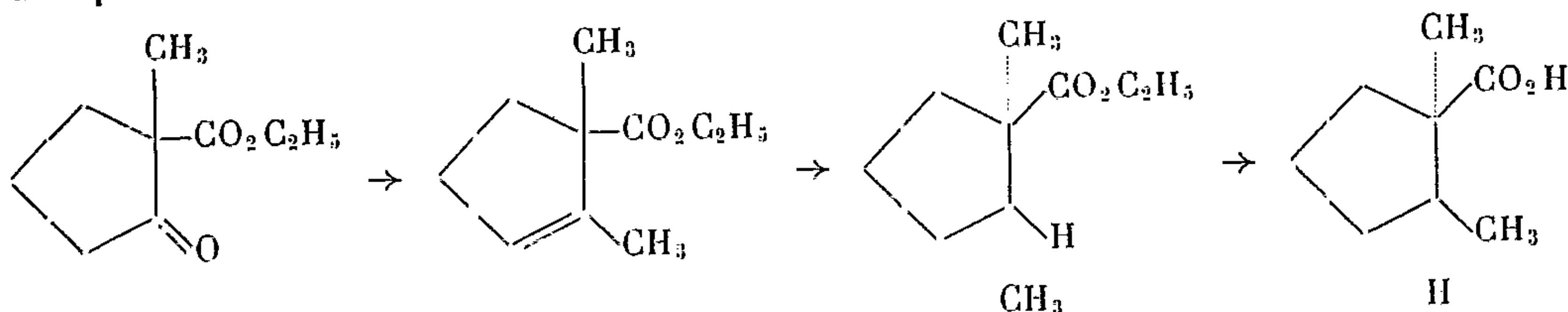

L'acide diméthyl-1.2 cyclohexène-2 carboxylique F 38-39°; $É_{15}$ 140° (Rdt 82 %), provenant de la saponification de son ester (VII), conduit par hydrogénation au même amide F 82°.

2. Amino-1 diméthyl-1.2 cyclohexanes. — Le mélange des diméthyl-1.2 cyclohexylamines cis et trans avait été obtenu par K. E. Hamlin et M. Freifelder (2) ainsi que par R. Jacquier et H. Christol (3) en suivant deux voies différentes de la nôtre.

Par dégradation d'Hofmann, le cis-diméthyl-1.2 cyclohexanecarbonamide (IX) F 88° engendre la cis-diméthyl-1.2 cyclohexylamine (III) (dérivé benzoylé F 100°) et le trans-diméthyl-1.2 cyclohexanecarbonamide (X) F 82°, la trans-diméthyl-1.2 cyclohexylamine (IV) (dérivé benzoylé F 48°).




3. Carboxy-1 et amino-1 trans-diméthyl-1.2 cyclopentane. — On obtient successivement à partir de la méthyl-1 carbéthoxy-1 cyclopentanone-2, les composés suivants : diméthyl-1.2 cyclopentène-2 carboxylate d'éthyle : $É_{20}$ 83-86°; $n_D^{21}$ 1,4484 (Rdt 67 %); acide diméthyl-1.2 cyclopentène-2 carboxylique : $É_{15}$ 128°; $n_D^{22}$ 1,4708; trans-diméthyl-1.2 cyclopentanecarboxylate d'éthyle : $É_{16}$ 80-82°; $n_D^{22}$ 1,4375; acide trans-diméthyl-1.2 cyclopentanecarboxylique : F 45-46°; $É_{15}$ 128°.




Le trans-diméthyl-1.2 cyclopentanecarbonamide F 98°, semble être identique à celui préparé, selon la réaction de Haller-Bauer, par G. Wash, B. Shive et H. L. Lochte (4) ainsi que par K. E. Hamlin et M. Freifelder (2); la stéréochimie n'avait pas été précisée.

Par dégradation d'Hofmann, on obtient la trans-diméthyl-1.2 cyclopentylamine $É_{760}$ 137°; dérivé benzoylé F 101°. Nous établissons donc ainsi la constitution de l'amine décrite par les auteurs américains précités (2).

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) O. Diels et K. Alder, *Ann. Chem.*, 470, 1929, p. 62.
(2) K. E. Hamlin et M. Freifelder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 369.
(3) R. Jacquier et H. Christol, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 600.
(4) G. Wash, B. Shive et H. L. Lochte, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2975.

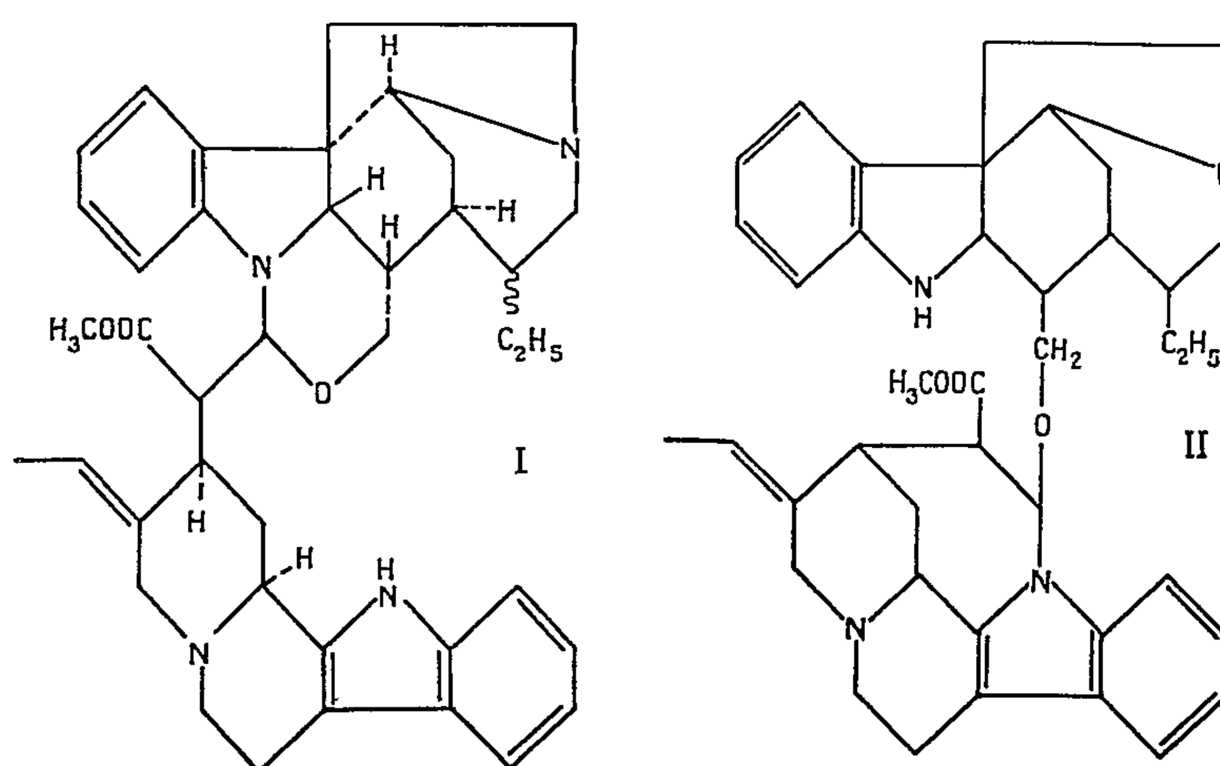
(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Constitution de la geissospermine*. Note (*) de MM. **Francis Puisieux, Robert Goutarel, Maurice-Marie Janot, Jean Le Men** et **Alain Le Hir**, transmise par M. Marcel Delépine.

La formule de constitution (I) est proposée pour la geissospermine, alcaloïde principal des écorces de « pao pereira » [*geissospermum læve* (Vellozo) Baillon] (Apocynacées).

Nous avons récemment ([1]) proposé les deux formules (I) et (II) pour la geissospermine $C_{40}H_{48}O_3N_4$; toutes deux sont compatibles avec les faits suivants :

1° Obtention de geissoschizoline (III), de geissoschizine (IV) et d'apogeissoschizine (V) par hydrolyse acide de la geissospermine ([2]), ([3]), ([4]), ([5]);




2° Absence du chromophore $H_3C$ OOC—C=C—O— dans les spectres ultraviolet et infrarouge de la geissospermine (bande C=O à 1 736 $cm^{-1}$);

3° Présence d'un seul hydrogène mobile.

Nous venons de réaliser le passage de la geissoschizine à l'apogeissoschizine, ce qui supprime le principal argument en faveur de la formule (II), comportant la préexistence des cinq cycles de l'apogeissoschizine dans la geissospermine.

Les nouveaux résultats décrits dans cette Note sont, par contre, en faveur de la formule (I).

— *La geissoschizine et la geissoschizoline se condensent aisément en milieu tamponné* (pH 5) *pour redonner la geissospermine.*

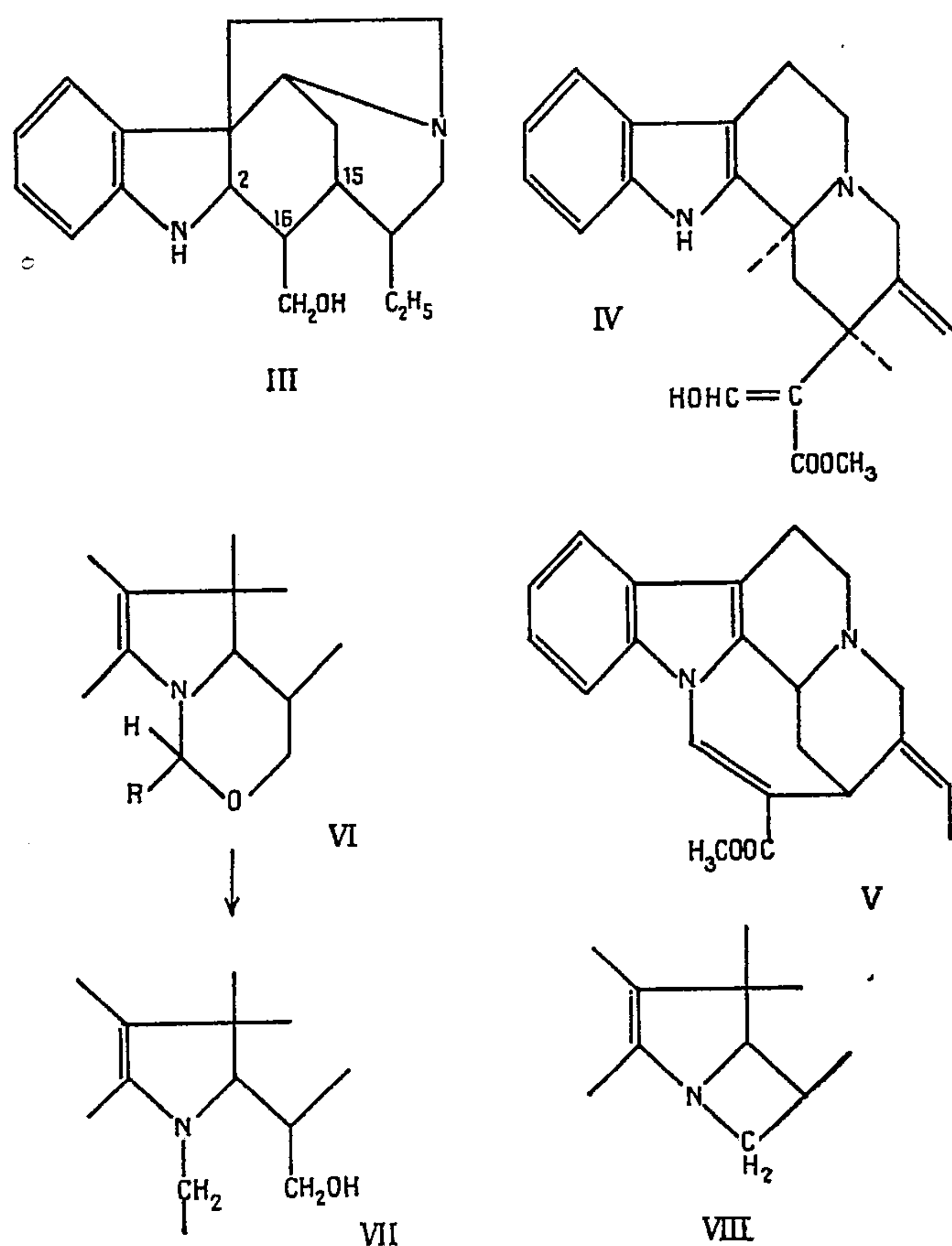
— Dans les mêmes conditions, la geissoschizoline se condense avec le formol pour donner la *carbogeissoschizoline* (VI) (R = H) ([1]).

L'hétérocycle oxygéné des formules (I) et (VI) permet d'expliquer les résultats obtenus par réduction de ces composés par $LiAlH_4$ ou $LiBH_4$.

En particulier la geissospermine conduit au geissospermol ([4]) dont la formule devient $C_{39}H_{50}O_2N_4$ [formule partielle (VII)].

La modification du spectre ultraviolet du geissospermol imputable à la moitié indolinique de la molécule, peut s'expliquer par l'ouverture du cycle oxygéné faisant partie de cette moitié.

D'autre part, ni la geissospermine, ni la geissoschizine ne sont acétylables contrairement au NH de la geissoschizoline ([2]) qui doit donc être substitué dans la geissospermine [formule (I)].




D'autres faits permettent de préciser la configuration de la moitié indolinique de la geissospermine.

Le tosylate de geissoschizoline conduit en milieu alcalin à une anhydrogeissoschizoline (VIII) F 128°; $[\alpha]_D + 48°,5$ (éthanol, $c = 1$), $C_{19}H_{24}N_2$, calculé %, C 81,38; H 8,63; N 9,99; trouvé %, C 81,4; H 8,7; N 10,2; P.M. calculé 280,4; trouvé 275-300, ne comportant ni double liaison hydrogénable, ni hydrogène mobile. L'anhydrogeissoschizoline est une base tertiaire donnant un dipicrate F 230°, $C_{19}H_{24}N_2$. 2 $C_6H_3N_3O_7$, calculé %, C 50,39; H 4,1; N 15,17; trouvé %, C 50,8; H 4,3; N 15,1; calculé % pour 1 C—$CH_3$, 2,03; trouvé %, 0,92.

La formation d'anhydrogeissoschizoline n'est possible que si la configuration des atomes d'hydrogène en $C_2$ et $C_{16}$ est cis entre eux et trans par rapport à l'atome d'hydrogène en $C_{15}$. Si l'on admet que ce dernier est en position $\alpha$ comme dans tous les alcaloïdes indoliques naturels (6), la configuration absolue de la geissospermine correspond à celle indiquée dans la formule (I).

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) F. PUISIEUX, A. LE HIR, R. GOUTAREL, M.-M. JANOT et J. LE MEN, *Ann. Pharm. fr.*, 17, 1959, p. 626.

(2) H. RAPOPORT et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1601 et 81, 1959, p. 3166.

(3) A. BERTHO, M. KOLL et M. I. FEROSIE, *Chem. Ber.*, 1958, p. 2581.

(4) M.-M. JANOT, R. GOUTAREL, A. LE HIR et F. PUISIEUX, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1018.

(5) F. PUISIEUX, R. GOUTAREL, M.-M. JANOT et A. LE HIR, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1369.

(6) E. WENKERT et N. V. BRINGI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1474.

(*Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation du céto-9 déhydroabiétate de méthyle.*
Note de M. **Raymond Dulou** et M^me **Geneviève Defaye-Duchateau**, présentée par M. Paul Pascal.

L'oxydation du céto-9 déhydroabiétate de méthyle ne conduit pas à la dicétone attendue. Il y a cyclisation et formation de lactone.

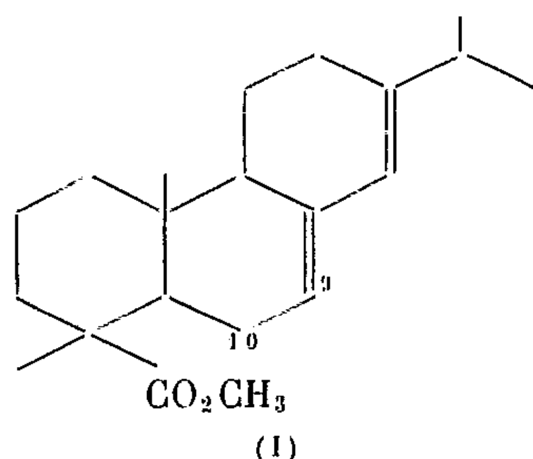
L'ester méthylique de l'acide abiétique (I) oxydé par l'acétate mercurique en milieu acétique fournit l'acétate de l'hydroxy-9 déhydroabiétate de méthyle. Dans des conditions assez douces (30 mn à ébullition, soude alcoolique) une seule fonction ester est saponifiée, la fonction acétate, et l'on obtient l'hydroxy-9 déhydroabiétate de méthyle (II) ([1]).

Cette fonction alcool en α du noyau aromatique est oxydée presque quantitativement par le bioxyde de manganèse en la cétone correspondante (III). La réaction d'oxydation s'effectue à froid dans le chloroforme. Le bioxyde de manganèse est obtenu à partir de permanganate de potassium et de sulfate de manganèse en milieu alcalin ([2]).

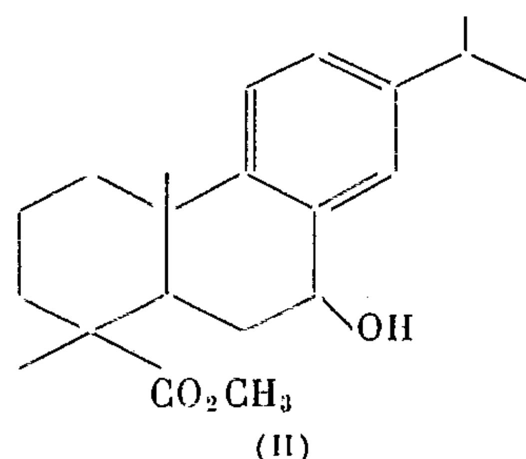
Cette cétone avait déjà été obtenue par oxydation chromique, soit du déhydroabiétate de méthyle ([3]), soit de l'hydroxy-9 déhydroabiétate de méthyle ([1]).

Les caractéristiques du céto-9 déhydroabiétate de méthyle sont les suivantes :

Spectre infrarouge, ν (cm$^{-1}$) 1680 (C=O cétone), 1725 (C=O ester);
Spectre ultraviolet, max 300 mμ (log ε = 3,08);
Dinitro-2.4 phénylhydrazone F 185° [litt. ([3]) 184°,5-185°,5].



(I)



(II)

Les groupes méthylènes en α d'un groupe carbonyle sont oxydés par l'anhydride sélénieux en cétone. Nous avons fait réagir l'anhydride sélénieux sur la cétone dans l'acide acétique à reflux pendant 48 h. Le sélénium se dépose, est filtré et l'acide acétique est évaporé sous vide; des cristaux apparaissent. Après lavage à l'éther et recristallisation dans l'éthanol nous obtenons un produit cristallisé blanc avec un rendement de 40 %.

F 191°;
Spectre infrarouge, ν (cm$^{-1}$), 1800, 1672, 1656;

Spectre ultraviolet, max 290 mμ (log ε = 4,093), 263 mμ (log ε = 4,175);

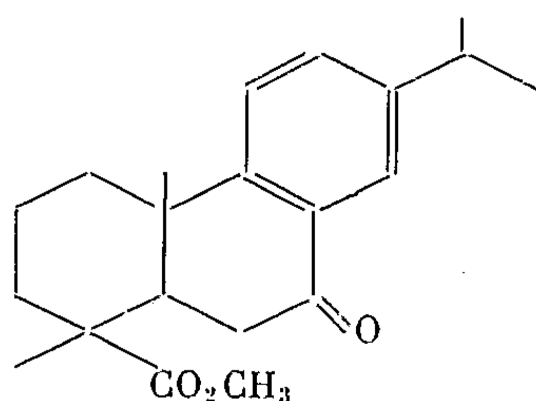
Analyse : $C_{20}H_{26}O_3$, calculé %, C 77,39; H 7,14; trouvé %, C 77,09; H 7,11.

Une augmentation de la durée de chauffage et de la quantité d'oxydant n'augmente pas le rendement.

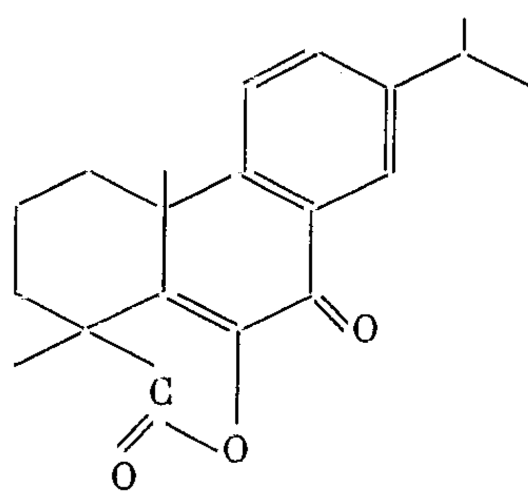
L'étude des propriétés physiques, en particulier du spectre infrarouge ne montre pas la présence de dicétone. Le pic à 1800 $cm^{-1}$ nous fait envisager une structure γ lactonique β-γ insaturée. La valeur élevée du coefficient d'absorption du spectre ultraviolet [environ dix fois celui de (III)] implique une conjugaison plus importante que celle de la cétone de départ (III). Ces deux observations nous conduisent à la formule (IV).

Le test Legal négatif (coloration avec le nitroprussiate de soude en solution pyridinique) confirme l'absence d'un hydrogène mobile en α du carbonyle lactonique. Il ne se produit aucune décoloration avec le brome.

Le dosage de la fonction lactone s'effectue à froid après action d'un excès de soude. Indice de saponification : théorique, 178; trouvé, 171.




(III)




(IV)

L'anhydride sélénieux attaque la position 10 plus facilement que l'anhydride chromique qui ne nous a donné jusqu'ici aucun résultat. Cette difficulté d'oxydation paraît due à l'enchaînement trans des cycles A et B ([4]).

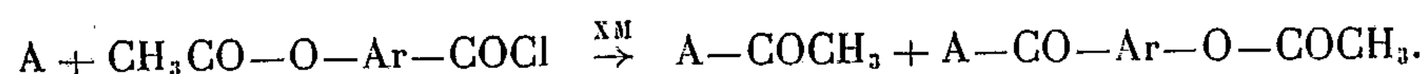
([1]) C. Thibault, *Thèse Ingénieur Docteur*, Paris, 1954.
([2]) R. M. Evans, *Quart. Rev.*, 1959, p. 61.
([3]) P. Ritchie, T. Sanderson et L. Mc Burney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, p. 2610.
([4]) N. N. Saha, B. K. Ganguly et P. C. Dutta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, p. 3670.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le transfert intermoléculaire du groupe acétyle de l'(acétoxy-4' benzyl)-2 thiophène sous l'action du chlorure stannique.* Note (*) de MM. **René Royer** et **Pierre Demerseman**, présentée par M. Charles Dufraisse.

La transformation, sous l'action de $Cl_4Sn$, de l'(acétoxy-4' benzyl)-2 thiophène en (acétoxy-4' benzyl)-2 acétyl-5 thiophène constitue un nouvel exemple de transfert intermoléculaire du groupe acétyle.

Nous avons montré [1] que les chlorures d'acétoxy benzoyles réagissent sur les éthers phénoliques en présence de $AlCl_3$ ou sur certains composés hétérocycliques en présence de $SnCl_4$. Le taux de formation du dérivé acétoxybenzoylé est limité par un transfert intermoléculaire du groupe acétyle de ces chlorures sur l'accepteur hydrocarboné :



$$A + CH_3CO-O-Ar-COCl \overset{XM}{\rightarrow} A-COCH_3 + A-CO-Ar-O-COCH_3.$$

Cette indication vient à l'appui du mécanisme intermoléculaire qui a été proposé pour interpréter la transposition de Fries en position para [2]. Le présent travail apporte une nouvelle information dans le même sens.

En milieu benzénique, $SnCl_4$ déplace le groupe acétyle de l'*(acétoxy-4' benzyl)-2 thiophène* III. Pour un temps de contact limité, à 60°, la réaction reste incomplète. La fraction du composé III qui ne sert pas de donneur joue alors le rôle d'accepteur des restes acyles, comme le prouve la formation d'*(acétoxy-4' benzyl)-2 acétyl-5 thiophène* IV. Si l'on prolonge la réaction à température plus élevée, la transformation de III en IV semble tendre vers une limite; le dérivé IV est alors dégradé en *(hydroxy-4' benzyl)-2 acétyl-5 thiophène* V qui est plus ou moins résinifié dans les conditions de l'expérience :

| $t$ (°C). | Temps de contact (h). | III récupéré. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|
| 60 | 1 | 85 % | 7,5 % | 0 |
| 60 | 2 | 36 | 17 | 0 |
| 70 | 2 | 10 | 17 | 0 |
| 70 | 3 | 6 | 8,5 | 10 % |
| 70 | 5 | 0 | 0 | 10 |

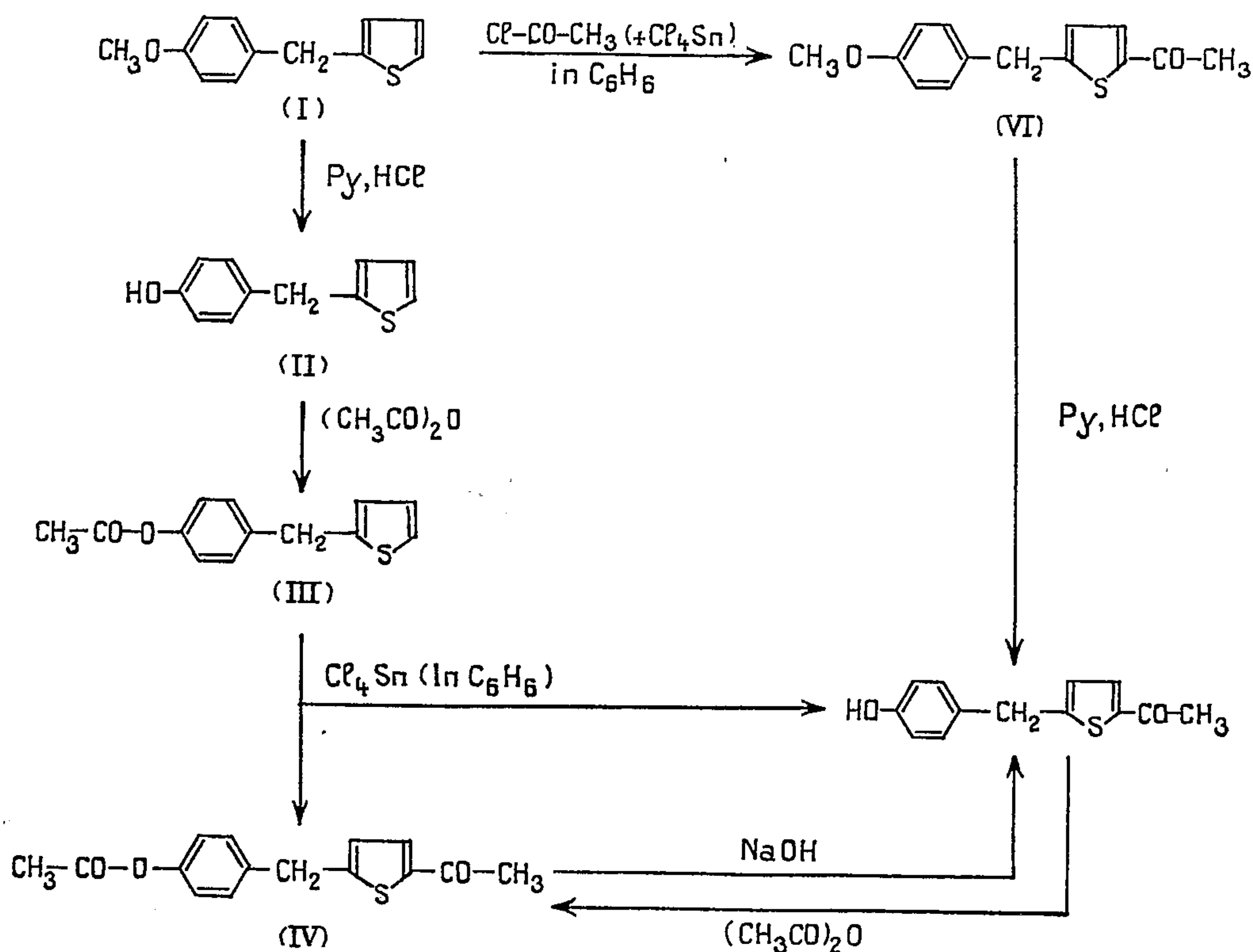
La filiation des cétones IV et V est prouvée par saponification sodique de IV et par estérification de V avec l'anhydride acétique. La structure de V est démontrée par synthèse univoque à partir de l'anisoyl-2 thiophène [1], [3], qui est réductible selon Wolff et Kishner en *(méthoxy-4' benzyl)-2 thiophène* I, comme il avait été montré par l'un d'entre nous [4]. L'acétylation de I fournit le *(méthoxy-4' benzyl)-2 acétyl-5 thiophène* VI, déméthylable en V par le chlorhydrate de pyridine. L'acétate III a été

obtenu par acétylation de l'(*hydroxy-4' benzyl*)-2 *thiophène* II, lui-même formé par déméthylation de I.

*Partie expérimentale.* — (I) : $C_{12}H_{12}OS$ : liquide ambré, $É_{12}$ 170-172°, $n_{19,5}$ 1,5915.

(II) : $C_{11}H_{10}OS$ : $É_{15}$ 190°; fines aiguilles incolores (du mélange éther de pétrole + benzène), F 59°,5. Calculé %, C 69,47; H 5,26; S 16,84; trouvé %, C 69,63; H 5,29; S 16,45.

(III) : $C_{13}H_{12}O_2S$ : liquide incolore, $É_{15}$ 192-193°, $n_{20}$ 1,5740. Calculé %, C 67,24; H 5,17; S 13,79; trouvé %, C 67,68; H 5,14; S 12,90.




(IV) : $C_{15}H_{14}O_3S$ : $É_{15}$ 256°; aiguilles incolores (du mélange benzène + éther de pétrole), F 82°,5. Calculé %, C 65,69; H 5,10; S 11,67; trouvé %, C 65,47; H 5,46; S 11,58. IV ne donne pas de coloration avec $H_2SO_4$.

(V) : $C_{13}H_{12}O_2S$ : $É_{18}$ 267°; paillettes incolores (de l'éthanol dilué ou du mélange benzène + éther de pétrole), F 108°. Calculé %, C 67,24; H 5,17; S 13,79; trouvé %, C 66,56; H 5,11; S 14,21. V développe avec $H_2SO_4$ une halochromie rouge brique.

(VI) : $C_{14}H_{14}O_2S$ : $É_{15}$ 240°; paillettes incolores (du méthanol), F 56°. Calculé %, C 68,29; H 5,69; S 13,00; trouvé %, C 68,11; H 5,55; S 12,20.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) R. ROYER et P. DEMERSEMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1682.

(2) C. R. HAUSER et E. H. MAN, *J. org. Chem.*, 17, 1952, p. 390.

(3) N. P. BUU-HOÏ, N. HOAN et N. D. XUONG, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 69, 1950, p. 1083.

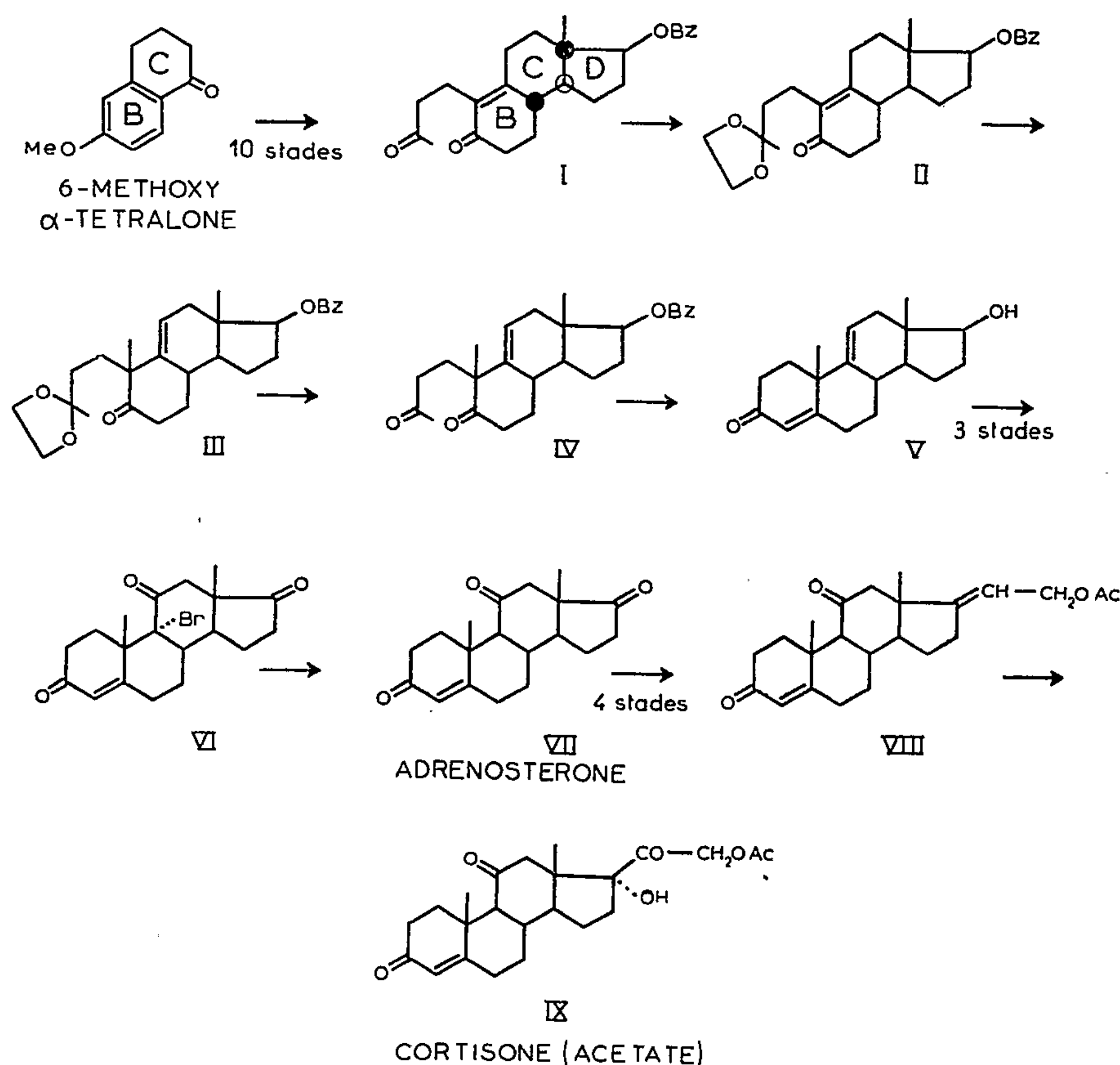
(4) N. P. BUU-HOÏ, B. EKERT et P. DEMERSEMAN, *J. org. Chem.*, 19, 1954, p. 726.

*(Laboratoire de Chimie organique de l'Institut du Radium, Fondation Curie, 26, rue d'Ulm, Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une voie d'accès aux stéroïdes cortisoniques par synthèse totale.* Note (*) de MM. **Léon Velluz**, **Gérard Nominé**, **Jean Mathieu**, **Edmond Toromanoff**, **Daniel Bertin**, **Robert Bucourt** et **Jean Tessier**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Lors d'une synthèse totale et stéréospécifique de la 19-nor-testostérone, récemment formulée à partir de la 6-méthoxy α-tétralone [1], nous avons obtenu la dione tricyclique optiquement active I, d'emblée sous la forme *anti-trans* qui s'identifie avec la configuration stéroïde naturelle. Cette substance représente, de fait, l'intermédiaire clé de plusieurs cheminements synthétiques nouveaux vers les hormones sexuelles [1].

Sur ce même principe, nous décrivons ici une voie d'accès aux stéroïdes cortisoniques par la jonction, cette fois, de trois groupes indépendants de transformations.




1. La méthylation angulaire 19 β est tout d'abord réalisée par l'iodure de méthyle en présence de *ter*-amylate sodique, après désactivation du carbonyle extracyclique par monocétalisation II.

Au cours même de la réaction, la double liaison bitertiaire est repoussée

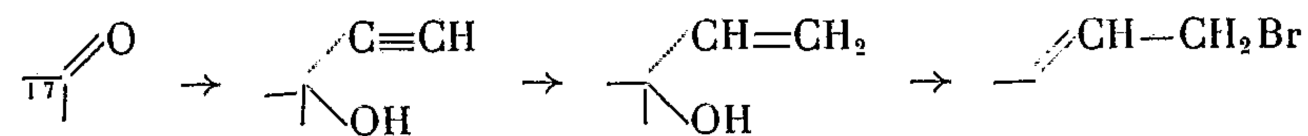
en position 9-11 du futur noyau stéroïde III. Le spectre ultraviolet confirme, à ce stade, la déconjugaison du carbonyle cyclique. Le céto-cétal III est alors hydrolysé par les acides et la dione IV cyclisée en milieu alcalin.

On isole en fin de traitement le 17 β-hydroxy 3-oxo androsta 4.9 (11)-diène V, F 155°, $[\alpha]_D + 88°$ ($c = 1,5$ %, chloroforme), entièrement identique par ses critères physicochimiques et spectrographiques au produit connu de déshydratation en 9-11 du dérivé 11 β-hydroxylé correspondant ([2]), et qui assure, de ce fait, la liaison recherchée avec le groupe des stéroïdes naturels.

2. Ce résultat acquis, on peut alors, ainsi que nous l'avons fait, déduire de réactions déjà classiques le passage de la structure V à celle de l'adrénostérone, puis à celle de la cortisone, et réaliser en définitive, par le jeu de deux relais, une synthèse effective des cortisoniques :

*a.* Ainsi, après oxydation en 17 du 17 β-hydroxy 3-oxo androsta 4.9(11)-diène V, la trione éthylénique formée VII, F 221°, $[\alpha]_D + 302°$ ($c = 1$ %, chloroforme), et identifiée avec l'adrénostérone, dérive d'une conversion de la double liaison 9-11 en carbonyle par passage à une bromhydrine déjà connue ([3]), puis à une α-bromo cétone jusqu'ici non décrite VI, F 185°, $[\alpha]_D + 308°$ ($c = 1$ %, chloroforme).

*b.* Par analogie avec les travaux de Ruzicka ([4]), l'adjonction à l'adrénostérone des deux carbones de la chaîne latérale est obtenue par éthynylation ([5]), puis réduction ménagée en un vinyl-carbinol ([6]) dont la bromuration s'accompagne de transposition allylique (*voir* schéma).




Après acétolyse de l'halogène VIII, la mise en place des dernières fonctions manquantes, qui s'achève sur l'hydroxylation oxydante de la double liaison 17-20 par le diacétate d'iodosobenzène ([7]), fournit l'acétate de cortisone IX.

Les protocoles expérimentaux de cette préparation feront l'objet d'un Mémoire séparé.

(*) Séance du 1er février 1960.

([1]) L. Velluz, G. Nominé, J. Mathieu, E. Toromanoff, D. Bertin, J. Tessier et A. Pierdet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1084.

([2]) F. W. Heyl et M. E. Herr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 488.

([3]) R. H. Lenhard et S. Bernstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6665.

([4]) L. Ruzicka et P. Muller, *Helv. Chim. Acta*, 22, 1939, p. 416.

([5]) L. Velluz, G. Müller, R. Jéquier et C. Plotka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2026.

([6]) C. W. Marshall, J. W. Ralls, F. J. Saunders et B. Riegel, *J. Biol. Chem.*, 228, 1957, p. 339.

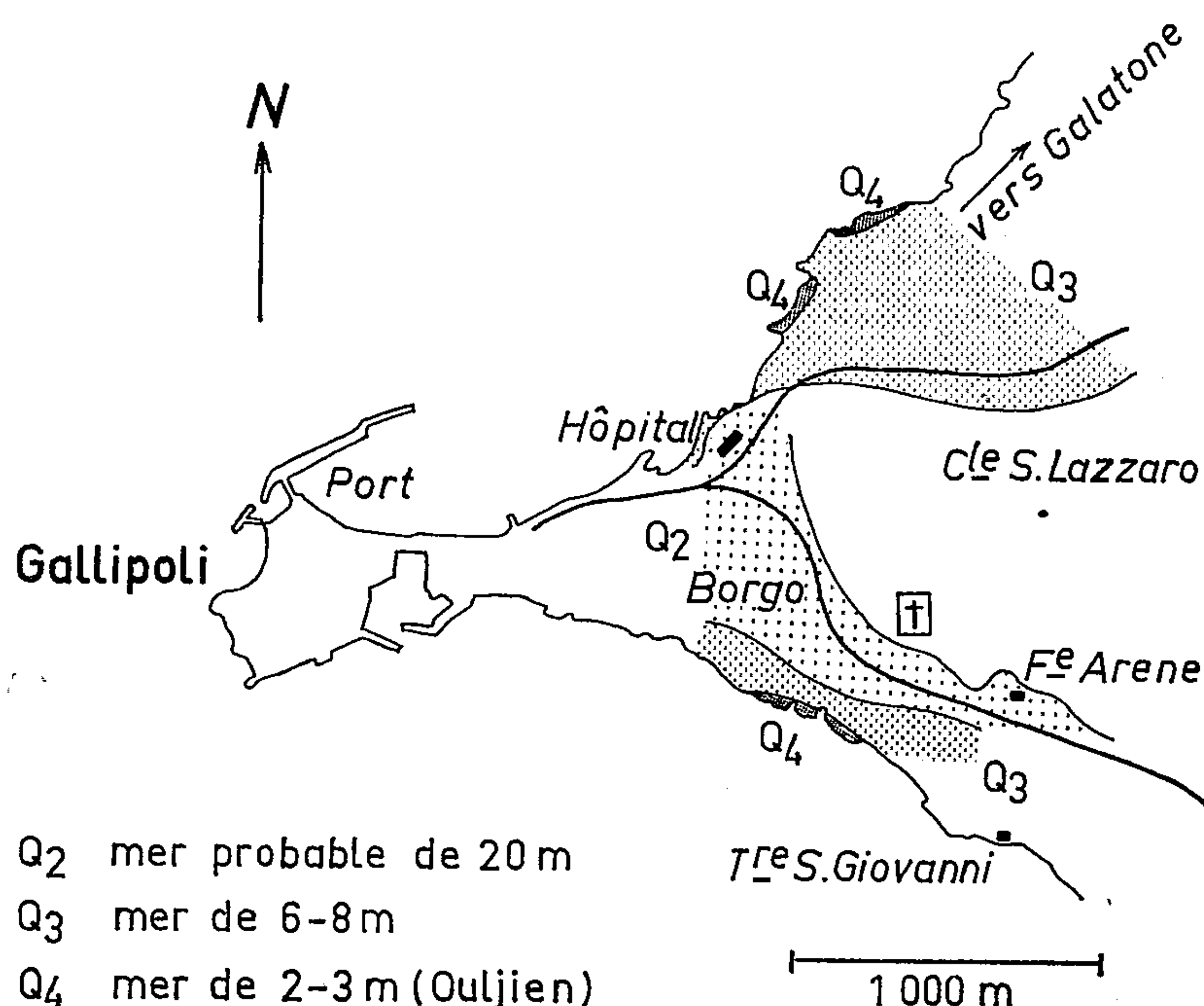
([7]) J. A. Hogg, P. F. Beal, A. H. Nathan, F. H. Lincoln, W. P. Schneider, B. J. Magerlein, A. R. Hanze et R. W. Jackson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4436.

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf.*)

GÉOLOGIE. — *Sur le Quaternaire marin de Gallipoli* (*Italie méridionale*). Note (*) de M. **Marcel Gigout**, présentée par M. Paul Fallot.

Stratigraphie semblable à celle de Tarente. Le Tyrrhénien comprend ici certainement deux pulsations transgressives, et probablement une troisième.

Comme mes confères italiens ([1]) je pense que les argiles bleues, les argiles sableuses jaunes et les grès-calcaires, qui affleurent en falaise sous l'hôpital de Gallipoli, appartiennent à un seul cycle sédimentaire du Quaternaire ancien. Je ne vois aucun argument décisif pour choisir entre




le Calabrien et le Sicilien; seules les analogies de sédimentation avec le Sicilien de Palerme m'inciteraient à ranger les formations de l'hôpital dans le Sicilien, ainsi d'ailleurs que les argiles et la « panchina » de Tarente ([2]).

On a parlé, à propos des grès-calcaires de Gallipoli, de stratification entrecroisée. Plus exactement ils présentent une inclinaison de stratification régulière vers l'Ouest, de 20 à 30°; je l'ai suivie de la gare à la colline San Lazzaro, cote 50, donc sur une distance de 1,5 km; leur puissance verticale atteint une vingtaine de mètres. Ce n'est qu'à la base, au contact des argiles sableuses, que le litage s'incurve et devient horizontal. La sédimentation du grès-calcaire s'est donc faite par progression d'Est en Ouest d'un important talus sous-marin ou deltaïque.

Dans le Quaternaire ancien sont encastrées des couches à Strombes, autrefois confondues avec lui. Je distingue dans ce « Tyrrhénien » deux épisodes certains (*fig.* ). Commençons par le plus ancien des deux (Q 3). A la sortie de la ville, la route de Galatone suit une plaine côtière limitée au Sud et à l'Est par un ressaut topographique creusé dans le Quaternaire ancien. La tranchée de la voie ferrée, à 200 m Nord-Est de l'hôpital, coupe ce ressaut et montre qu'il s'agit d'une falaise morte, avec un placage de dunes consolidées encroûtées. La falaise marine actuelle en fournit une autre coupe, à 100 m Nord de l'hôpital; elle est d'interprétation plus délicate; néanmoins on reconnaît que le grès-calcaire du Quaternaire ancien est fracturé en blocs affaissés, et qu'il existe à l'altitude 5-8 m un conglomérat et une dalle de grès-calcaire à Pectoncles et rares Strombes; ces formations passent latéralement à des calcaires semi-récifaux. On a donc là une falaise morte et une plage consolidée à l'altitude 8 m.

Cet ancien rivage se retrouve au Sud-Est de la ville : c'est lui qui est responsable de la plate-forme où passe l'avenue de Torre San Giovanni, surface d'abrasion dans les grès-calcaires du Quaternaire ancien. Les dépôts tyrrhéniens sur cette plate-forme sont réduits à une pellicule très mince et sporadique, avec Strombes.

Passons à l'épisode récent du Tyrréhien (Q 4). L'entablement de la plate-forme d'abrasion que nous venons de signaler n'est épais que de 1 à 2 m, et repose sur les argiles du Quaternaire ancien. Au bord de la mer, on voit, en plusieurs endroits, cet entablement débité en blocs, affaissés sur les argiles, puis cimentés par un limon rose durci, à coquilles marines et escargots; on reconnaît une basse falaise morte, d'un niveau à peine supérieur à l'actuel.

Une disposition comparable existe à 600 m Nord-Est de l'hôpital, à ceci près que la falaise morte est établie dans les grès-calcaires du Tyrrhénien de 8 m, qui ravinent les argiles du Quaternaire ancien.

Le meilleur témoin de ce Tyrrhénien récent que je connaisse est situé à 300 m Nord-Nord-Est de l'hôpital. Là, une belle plage consolidée à Strombes et Pectoncles, d'une altitude maximale de 3-4 m, repose sur le Tyrrhénien de 8 m, et supporte une croûte calcaire relativement forte, quelques décimètres de sable éolien rose, enfin une fine pellicule de croûte. Ce sont des caractères de l'Ouljien du Maroc, que j'ai également reconnu à Tarente et en Sicile.

Il y a aussi, à Gallipoli, des indices d'un rivage de 20-25 m. G. Mirigliano a signalé une bande de trous de Lithodomes, à cette hauteur, dans la falaise de la ferme Arene; ce ressaut topographique a toutes les apparences d'une falaise morte marine; il se poursuit au Nord-Ouest par la côte du cimetière, qui limite la plate-forme du quartier Borgo. Celle-ci est une remarquable surface d'abrasion taillée dans le Quaternaire ancien gréso-calcaire, à une altitude moyenne de 15 m, avec le bord oriental à 20 m. Je n'y ai trouvé aucun dépôt conservé, mais je ne vois pas d'autre

explication possible que l'abrasion marine; d'ailleurs nous avons vu que la plate-forme de 8 m de Torre San Giovanni, quoique plus récente, n'a qu'un placage très sporadique de dépôts.

Si nous comparons le Quaternaire marin de Gallipoli à celui de Tarente, tel que je l'ai présenté (2) nous trouvons une analogie étroite : dans les deux cas, un Quaternaire ancien commençant par des argiles et se terminant par des grès-calcaires. A Tarente, trois rivages encastrés, à 20, 6-7 et 2-3 m; le premier et le troisième appartiennent certainement aux couches à Strombes ou Tyrrhénien. A Gallipoli, deux rivages certains à Strombes, ceux de 8 m et de 3-4 m, et un rivage vraisemblable, sans faune connue, à 20 m environ.

Je n'ai pas vu d'indices du Flandrien à Gallipoli, mais cela ne pose pas de problème.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) A. C. BLANC, *IVe Congrès I. N. Q. U. A.*, Excursion Abruzzes, Pouilles, Salerno, 1953, p. 27; G. MIRIGLIANO, *Actes IVe Congrès I. N. Q. U. A.*, 1953, p. 624.

(2) M. GIGOUT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1094.

*(Faculté des Sciences, Lyon.)*

GÉOLOGIE. — *Mesure de l'âge absolu du granite du Huelgoat (Finistère).* Note (*) de Mme **Sarah Deutsch** et M. **Louis Chauris**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le rattachement du granite du Huelgoat au cycle hercynien est établi par la méthode stratigraphique classique (1). Nous présentons ici les déterminations d'âge absolu de ce granite par les méthodes argon/potassium et strontium/rubidium sur les biotites.

1. *Cadre géologique.* — Le massif du Huelgoat affecte la forme d'une ellipse de 16 km de grand axe. A l'Ouest, il est limité par les grès et quartzites du Mont-Saint-Michel de Braspart, dessinant une terminaison périclinale; à l'Est il métamorphise les schistes coblenciens (2). Le granite n'est pas en contact avec le Dinantien qui affleure à 600 m environ de sa limite Sud-Est. Sa postériorité par rapport au Dinantien ne peut donc pas être établie avec certitude par la méthode stratigraphique; elle est cependant probable, car le granite du Huelgoat peut être rapproché avec vraisemblance du granite de Quintin qui affleure plus à l'Est et métamorphise le Dinantien, la boutonnière de Quinplétu formant relais entre les deux massifs (3).

Le granite est exploité dans de nombreuses carrières ouvertes dans la partie Sud-Est du massif. Deux faciès principaux peuvent être observés : un granite gris clair, à pinite, avec feldspaths porphyroïdes abondants; un granite gris-bleu, moins riche en feldspaths porphyroïdes. Des faciès intermédiaires existent entre ces deux types. Tous ces granites sont à mica noir riche en inclusions avec halo pléochroïque.

Les deux faciès principaux du granite ont été utilisés pour les mesures d'âge. Les échantillons du granite gris clair ont été prélevés dans une grande carrière ouverte près de la cote 179, à 1,5 km à l'Ouest-Nord-Ouest du Huelgoat; les échantillons de granite gris-bleu ont été prélevés dans une petite carrière ouverte sur le bord de la route Huelgoat-La Feuillée, à 4,7 km à l'Ouest-Nord-Ouest du Huelgoat.

2. *Résultats analytiques.* — Après broyage des roches, les biotites ont été isolées des autres minéraux par liqueurs denses et séparation magnétique. Les feldspaths en ont été séparés avec soin, car leur teneur en strontium commun risque d'interférer avec les mesures.

Les déterminations des concentrations en strontium, rubidium, argon et potassium des biotites ont été faites par l'un de nous (S. D.) au Laboratoire de Géophysique du « Carnegie Institution of Washington », en appliquant les méthodes de dilution isotopique mises au point par Aldrich et ses collaborateurs (4).

Les mesures portent sur des quantités de l'ordre de quelques microgrammes pour le rubidium et le strontium, et quelques dizaines de micro-

grammes pour le potassium, la prise de biotite étant d'un demi-gramme environ. Pour l'argon, la prise est de plusieurs grammes qui fournissent moins d'un microgramme de ce gaz.

Le dosage du potassium et du rubidium par cette méthode ne nécessite pas de purification chimique : les perchlorates de ces éléments, obtenus à partir d'une partie aliquote de la solution complète de biotite, sont déposés sur un même filament et les mesures au spectromètre de masse sont effectuées successivement.

Le strontium est séparé du rubidium par la technique des échangeurs d'ions et analysé séparément.

Le tableau donne les résultats analytiques et les âges A/K et Sr/Rb calculés en utilisant les constantes admises au Laboratoire de Géophysique de Washington (4).

*Résultats analytiques et âges des biotites de deux faciès du granite du Huelgoat.*

| Localité. | $A^{40}r$ ($10^{-6}$). | $K^{40}$ ($10^{-6}$). | $\frac{A^{40}r}{A^{40}\text{ total}}$. | A/K âge M. A. | $Rb^{87}$ ($10^{-6}$). | $Sr^{87}r$ ($10^{-6}$). | $\frac{Sr^{87}r}{Sr^{87}\text{ total}}$. | Sr/Rb âge M. A. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Huelgoat.... | 0,173 | 9,53 | 0,44 | 290 | 312 | 1,35 | 0,975 | 310 |
| La Feuillée... | 0,167 | 9,58 | 0,24 | 280 | 220 | 0,97 | 0,73 | 317 |

Les rapports $A^{40r}/A^{40}$ total et $Sr^{87r}/Sr^{87}$ total montrent la contamination de l'argon radiogénique par l'argon atmosphérique lors de l'extraction du gaz et celle du strontium radiogénique par le strontium commun dans les concentrés de biotites.

3. *Ages absolus* A/K *et* Sr/Rb. — Les âges A/K et Sr/Rb des biotites sont respectivement de 285 et 315 millions d'années, l'erreur expérimentale étant d'environ 5 %. Ces valeurs sont les mêmes pour les biotites de deux faciès. La concordance de ces deux âges obtenus indépendamment est satisfaisante. En effet, la légère discordance trouvée et son sens correspondent à celle rencontrée dans d'autres granites (4) et s'expliquent par une légère perte d'argon par les biotites.

Il serait souhaitable d'avoir les âges Pb/U et Pb/Pb sur les zircons pour une interprétation complète des résultats (5). Néanmoins, la bonne concordance des âges A/K et Sr/Rb et l'absence de modifications de caractère métamorphique dans le granite du Huelgoat postérieurement à sa mise en place permettent d'interpréter ces âges comme la date de l'intrusion de ce granite.

*Conclusion.* — Le granite du Huelgoat est âgé de 300 millions d'années environ et peut être considéré comme Carbonifère moyen, si l'on tient compte de la chronologie longue, déterminée récemment, à partir d'échantillons d'âge stratigraphique bien connu (6), (7).

Le granite de Quintin est stratigraphiquement postérieur au Dinantien; selon toute vraisemblance, il est également Carbonifère moyen.

Les âges obtenus par les méthodes physiques (pour le granite du Huelgoat) et les méthodes stratigraphiques (pour le granite de Quintin)

présentent une coïncidence satisfaisante. Ce résultat appuie l'hypothèse, formulée plus haut, de la contemporanéité de ces deux massifs [8].

Et comme ces granites intrusifs recoupent les plis qui ont déformé le massif armoricain lors de la phase orogénique sudète, responsable de la surrection de l'Europe Moyenne, ainsi se trouve précisé en même temps l'âge absolu minimal de cet événement.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) CH. BARROIS, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 3e série, 14, 1886, p. 865.

(2) P. PRUVOST et CH. DELATTRE, 2e édit. de la Feuille de Morlaix au 1/80 000e (sous presse).

(3) CH. BARROIS, 1re édit. de la Feuille de Morlaix au 1/80 000e.

(4) L. T. ALDRICH, G. W. WETHERILL, G. L. DAVIS et G. R. TILTON, *Am. Geophys. Union*, 39, 1958, p. 1124.

(5) G. R. TILTON, G. W. WETHERILL, G. L. DAVIS et C. A. HOPSON, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 69, 1958, p. 1469.

(6) G. L. DAVIS, G. R. TILTON, L. T. ALDRICH, G. W. WETHERILL et H. FAUL, *Study of a point in the fossil time-scale*, *Ann. Rep. Dir. Geophys. Lab.*, Carnegie Inst. of Washington, 1956-1957.

(7) K. I. MAYNE, R. ST. LAMBERT et D. YORK, *Nature*, 183, 1959, p. 212.

(8) Les analyses ont été faites avec l'aide de L. T. Aldrich, G. L. Davis et G. Tilton.

(*Laboratoire de Physique nucléaire de l'Université Libre de Bruxelles, Laboratoire de Minéralogie de l'Institut Catholique de Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Présence de Sinémurien dans le massif de Suzette (Vaucluse).* Note (*) de MM. **Robert Brasseur** et **Philippe Riche**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Depuis la thèse de Leenhardt [1] en 1883, le massif de Suzette, à l'Ouest du Ventoux, a fait l'objet de nombreuses études, en particulier de P. Termier, J. Goguel et A.-F. de Lapparent [2]; leurs travaux ont été surtout consacrés au problème posé par la présence de Trias diapyrique : mécanisme et âge de la mise en place.

Dès 1930, M. Gignoux [3] admettait l'existence probable de lambeaux de Lias dans cette région, sans qu'il lui fût possible de préciser ce point, aucune publication n'ayant été faite à ce sujet.

Le long de la route allant de Lafare à Suzette, le contact anormal Trias-Oxfordien est particulièrement bien visible et se traduit le plus souvent par un recouvrement des marnes noires oxfordiennes par la masse triasique. Néanmoins, en de rares endroits, on peut voir le contact subvertical, en particulier à mi-chemin entre les deux villages cités ci-dessus, où l'un d'entre nous a mis en évidence dans la zone de contact, un lambeau de calcaire de teinte beige à rose foncé qui ne correspond à aucun des faciès connus jusqu'à présent dans la série post-triasique affleurant dans le massif de Suzette (série allant de l'Oxfordien au Cénomanien inclus). Cet affleurement est visible sur une distance de 100 m environ et se présente sous la forme d'une succession de blocs isolés, broyés, et plus ou moins emballés dans le Trias.

L'examen macroscopique indique un calcaire à pâte fine, à nombreux débris d'encrines, très dur, largement cristallisé et à patine ocre-beige; à la cassure s'observent fréquemment des sections déformées d'ammonites entièrement recristallisées, des articles de pentacrines, et des débris laminés de bélemnites indéterminables.

La roche a souvent un aspect caverneux : nombreuses cavités irrégulières de quelques centimètres remplies d'oxyde de fer pulvérulent; ces vides renferment parfois des débris assez mal conservés et plus ou moins complets d'ammonites pyriteuses.

Le microfaciès est celui d'un calcaire microgrenu légèrement argileux, à débris cristallisés : échinodermes, brachiopodes, fins débris de tests, et sections de *Problematica* (*Involutina*) *liassica*, Jones (espèce du Lias inférieur : Sinémurien probable) [4].

La détermination des ammonites recueillies a été confiée à M. l'Abbé R. Mouterde; il s'agit de : *Arnioceras* gr. *semicostatum* et *Coroniceras* sp.

Cette faune permet de dater du Sinémurien (zone à *A. semicostatum*) ce lambeau calcaire.

L'allure fractionnée de l'affleurement, ainsi que les déformations observables dans les sections recristallisées d'ammonites, indique que ce lambeau de Lias a été fortement tectonisé; sa position au contact des Terres Noires et du Trias montre qu'il a été entraîné par le Trias diapyrique, lors de sa mise en place. Cette action tectonique intense a pu profondément modifier, par recristallisation, les caractères originels du faciès de la roche.

Dans la bordure occidentale des chaînes subalpines (Baronnies et Ventoux), cet affleurement très réduit constitue le seul témoin liasique connu en surface. L'abondance des ammonites et des articles de pentacrines, le pourcentage encore sensible d'éléments argileux, malgré la recristallisation d'origine tectonique, indiquent une parenté très nette avec le Lias inférieur de faciès mixte, tel qu'il a été défini dans la région de Digne (5).

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) LEENHARDT, *Étude géologique de la région du Mont-Ventoux*, 1883, *Thèse Sc.*, Montpellier.

(2) P. TERMIER, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 191 et 409; 173, 1921, p. 1033 et 1308; et *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1922, p. 166; 1923, p. 85-89, 153-171 et 520-545; 1927, p. 57-76; J. GOGUEL, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1938, p. 355-362, et *Bull. Serv. carte géol. Fr.*, n° 223, 1947; A.-F. DE LAPPARENT, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1940, p. 3-15.

(3) M. GIGNOUX, *Livre jubilaire du centenaire de la Société géologique de France*, 1930, p. 350.

(4) Étude effectuée par le laboratoire de la Société nationale des pétroles d'Aquitaine, groupe Drôme.

(5) E. HAUG, *Bull. carte géol. Fr.*, 3, n° 21, 1891.

*(Institut français du Pétrole.)*

GÉOLOGIE. — *Une phase tectonique intra-famennienne dans le Tafilalt et le Maïder* (*Maroc présaharien*). Note (*) de M. **Henri Hollard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Cette phase, de la fin de la zone II du Dévonien supérieur, est mise en évidence par une discordance générale dans le Tafilalt et le Maïder. Elle a conduit à une émersion étendue et a été suivie par une transgression qui a débuté à la zone III et atteint son maximum à la zone V.

Les grandes lignes de la stratigraphie et de la répartition des faciès du Dévonien supérieur du Tafilalt et du Maïder ont été données par L. Clariond, à la suite de ses travaux sur le Primaire et de ses levés cartographiques au Sud de l'Anti-Atlas oriental (1). L'étude de la distribution verticale des goniatites et des clyménies lui a permis de retrouver les zones classiques d'Allemagne et d'établir des corrélations entre les différents faciès : calcaires dans le Tafilalt, essentiellement schisteux dans le Maïder.

1. *Dans le Tafilalt*, le Dévonien supérieur, qui n'a que 25 à 30 m de puissance, comprend un *terme inférieur marneux et calcaire*, le plus souvent pyriteux, gris ou bleu-noir, appartenant à la zone I (Frasnien) et à la zone II, et un *terme supérieur calcaire*, rouge ou brun-rouge, appartenant aux zones III, IV et V. A l'Est et au centre du Tafilalt, la série paraît continue, mais dans certaines rides des bordures ouest et sud de la plaine, le terme supérieur repose en discordance angulaire sur le terme inférieur ou sur le Dévonien moyen.

Dans la crête nord-sud qui relie le jbel Amelane au Rich Taguerroumt (coord. : $x = 598$; $y = 74,7$), on voit, en allant du Nord au Sud, le terme supérieur se réduire peu à peu à un seul banc massif de calcaires rouges à *Sphenoclymenia* (zone V), qui repose en discordance de quelques degrés sur un banc calcaire à *Manticoceras* du Frasnien supérieur, puis sur des calcaires à *Pharciceras* du Frasnien inférieur. Près du contact, le banc à *Manticoceras* apparaît comme ayant été pénétré, fragmenté et finalement complètement érodé par les calcaires rouges. Le même phénomène se retrouve dans une ride de la bordure sud du Tafilalt près de la mine de Bou Maïz ($x = 611$; $y = 62$).

Enfin, dans une crête est-ouest située à 3 km au Sud-Est de la précédente ($x = 612$; $y = 60,5$), la série famennienne repose en discordance de plus de 30° sur le calcaire massif à polypiers et à *Manticoceras* du Frasnien ou sur les calcaires à *Agoniatites obliquus* du Givétien. Au-dessous de la surface de ravinement, marquée par un lit argilo-calcaire rouge très irrégulier à os de poissons, les couches sont même affectées par un pli anticlinal qui a été arasé par la transgression et l'on peut voir dans la masse du calcaire frasnien de minces fissures et des cavités anciennes comblées

par les couches rouges. La série transgressive est constituée ici par des encrinites gris-rose (2 à 3 m), des calcaires à *Platyclymenia* (zone IV) et à *Oxyclymenia* (zone V), puis par des schistes et des grès qui forment le passage au Tournaisien.

Les mouvements mis ainsi en évidence se sont manifestés dans la plus grande partie de la région ouest du Tafilalt où une lacune fréquente sépare les deux termes du Dévonien supérieur au niveau des couches à *Cheiloceras*. Assez intenses pour former des plis locaux, ils ont abouti à une émersion à peu près générale de cette région et des reliefs émergés ont subsisté durant toute la transgression qui a débuté dès la zone III et s'est étendue au cours des zones IV et V. La série transgressive, normalement constituée de bancs calcaires à goniatites et à clyménies, présente en effet, en approchant de la bordure ouest, des intercalations argileuses rouges de plus en plus nombreuses, et des réductions d'épaisseur parfois considérables. Des fissures et des cavités de dissolution, ou des surfaces corrodées colmatées par les argiles rouges, indiquent, de plus, de courtes émersions entre les poussées transgressives. Tous ces phénomènes atteignent leur maximum près des rides plissées avant la transgression.

2. Au-delà de l'axe anticlinal qui borde le Tafilalt à l'Ouest, au *bord sud de l'Ougnat*, près du jbel Rheris ($x = 561,2$; $y = 78,5$), J. Destombes vient de découvrir, en discordance sur des calcaires lités redressés dont le faciès est le même que celui du Frasnien et du Famennien inférieur de la région, un conglomérat à ciment calcaire, à petits galets bien roulés et à os de poissons, suivi de calcaires (1 m), puis d'un lit de grès calcaire très fin dont la faune, encore à l'étude : *Cymaclymenia* sp., *Prionoceras divisum* (Münster), *Camarotoechia* gr. *letiensis* (Goss.), indique probablement la zone V, après laquelle le faciès calcaire est d'ailleurs inconnu dans le Sud marocain. Plus haut, on trouve une série schisto-gréseuse à brachiopodes struniens et tournaisiens. D'autres recherches devront confirmer l'âge des couches antérieures à la transgression, mais la discordance semble bien contemporaine de celle du Tafilalt.

3. *Sur la bordure ouest du Maïder*, 50 km plus au Sud, les grès de l'Arho-n-Kou ($x = 557$; $y = 421$) succèdent à une série argilo-schisteuse d'une centaine de mètres, qui a fourni vers sa base, dans des nodules rouges : *Sporadoceras biferum* (Phill), *S. inflexum* Wed., *S. münsteri* (v. Buch), *Prionoceras frechi* (Wed.), *P.* cf. *sulcatum* (Münst.), *Platyclymenia* sp. et, plus haut, *S. orbiculare* (Münst.), *Prionoceras* sp., *Oxyclymenia* sp., *Cymaclymenia* sp. (zone IV et zone V). Cette série, transgressive, repose ici sur la zone II à *Cheiloceras* et plus à l'Ouest, avec la même faune, sur le Frasnien, le Givétien, le Couvinien et enfin sur les calcaires du Dévonien inférieur. Cette transgression a débuté vers la base de la zone IV après des mouvements postérieurs à la zone à *Cheiloceras*. L'ampleur du phénomène apparaît si l'on considère que dans la partie nord de la cuvette du Maïder les couches à *Cheiloceras* sont séparées de celles à *Platyclymenia* par plus

de 1 000 m de sédiments schisto-gréseux, alors qu'à l'Arho-n-Kou elles sont en contact direct.

4. Enfin, à 25 km plus à l'Ouest, près d'*El-Fecht* ($x = 523,5$; $y = 415,5$), les calcaires du Famennien supérieur réduits à un banc à *Gonioclymenia* et suivis par des schistes et des grès semblables à ceux de l'Arho-n-Kou reposent directement sur des schistes à graptolites du Gothlandien. La présence du Famennien supérieur et du Tournaisien en plein pays silurien montre l'importance de la transgression et des reliefs préexistants.

*En conclusion*, les mouvements découverts dans le Tafilalt se sont fait sentir dans tout le Sud de l'Anti-Atlas oriental. Outre des plissements locaux (bordures ouest et sud du Tafilalt et voisinage du jbel Rheris), ils ont entraîné le rejeu de quelques grandes failles dont certaines ne se sont plus manifestées depuis. Celle qui longe l'Arho-n-Kou, par exemple, décale les formations dévoniennes antérieures aux mouvements de plus de 200 m, mais n'est marquée dans la série transgressive que par une légère flexure. Il s'agit donc d'une phase tectonique qui a modifié d'une manière importante la répartition des reliefs dans cette région après le dépôt des couches à *Cheiloceras*. Par contre, le Famennien terminal et le Tournaisien succèdent en général à la zone V sans discordance, ni lacune, sauf dans le Nord-Est du Tafilalt, en direction d'Erfoud et plus loin, vers Colomb-Béchar, où le Tournaisien est inconnu.

Dans les régions voisines du Sahara occidental, on peut voir une répercussion de cette phase tectonique dans l'apparition, à la zone III, des calcaires griottes rouges de la Saoura, au Sud-Est du Tafilalt (²), et des calcaires lumachelliques à *Spirifer verneuili* et *Sporadoceras* des vallées du Drâa et du Zemoul, au Sud-Ouest (³).

On pourrait comparer la phase du Tafilalt à celles du Dévonien supérieur de la vallée de Pallaresa (Pyrénées espagnoles) entre la zone I et la zone II, d'une part, et dans le Famennien, d'autre part (⁴), ou avec celle de la région d'Angers où des schistes à nodules de la zone V reposent en discordance sur des schistes attribués à la zone II (⁵).

(*) Séance du 1er février 1960.

(¹) *Publ. Assoc. ét. géol. Médit. occid.*, Barcelone, 5, 1re part., 1935, nº 12, p. 3-10.

(²) G. Petter, *Serv. Carte géol. Algérie*, nouv. série, Paléont., M. nº 2, 1959.

(³) H. Hollard et P. Jacquemont, *Notes Serv. géol. Maroc*, 15, 1956.

(⁴) W. Ziegler, *Neues Jahrb. geol. und Paleont.*, Mh., nº 7, Stuttgart, 1959.

(⁵) J. Péneau, *B. Soc. sci. natur. Ouest*, Angers, 4e série, 8, 1928.

(*Service géologique du Maroc, Rabat.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge des latérites*. Note (*) de M. **Reynold Barbier**, transmise par M. Léon Moret.

La genèse des latérites doit être, plus souvent qu'on ne le pense généralement, plus en rapport avec le passé géologique de la région (émergée depuis le Précambrien dans le cas étudié) qu'avec le climat actuel dont l'action peut être secondaire.

La question des latérites et de leur âge a déjà fait couler beaucoup d'encre, soit du côté des géographes, soit du côté des géologues (en France notamment, M. Roques, G. Millot et ses élèves et E. Roch, 1958) (1).

Je renvoie donc à tous ces travaux pour une vue plus complète du problème, mais veux simplement attirer l'attention sur un point de la question qui m'a particulièrement frappé lors d'un récent voyage en A.E.F.

Dans toute la région que j'ai parcourue, de Brazzaville à Pointe-Noire, les latérites couvrent d'immenses surfaces et jouent aussi un rôle important dans le problème hydrogéologique qui m'était posé (aménagement du Kouilou étudié à la demande de l'Inspection générale pour l'Union Française et l'Étranger, de l'Électricité de France).

Au point de vue géologique, on peut diviser cette région, d'Est en Ouest, en trois zones différentes :

— la cuvette congolaise où se trouve Brazzaville : sur le substratum précambrien, des terrains ont pu être datés du Crétacé et du Tertiaire, mais ils sont continentaux;

— dans la zone moyenne, dont le centre est Dolisie et qui s'étend à l'Ouest jusqu'à la chaîne du Mayombe, on ne rencontre, sur le Précambrien, que les latérites et terrains de couverture sur lesquels nous allons revenir;

— enfin, entre le Mayombe et l'Océan (Pointe Noire) apparaissent du Crétacé marin et du Plio-Pléistocène fluviatile.

Les latérites se trouvent donc dans la zone médiane où l'on ne connaît pas de terrains bien datés plus récents que le Précambrien, mais les coupes de détail de cette région et les comparaisons qu'on peut faire avec les deux qui l'encadrent permettent cependant de préciser le problème.

Dans la région médiane, lorsqu'on a une bonne coupe (ce qui est le cas, en particulier, à l'extrémité rive droite du pont sur le Niari de la route de Dolisie à Kibangou) on observe la succession suivante, de bas en haut : le rocher, très carrié lorsqu'il s'agit comme ici de calcaire; une zone de passage ou « lithomarge »; de la latérite, ici généralement pisolithique et épaisse de plusieurs mètres; enfin, au sommet, des alluvions de hautes terrasses qui passent souvent vers les versants à des argiles jaunes, mêlées d'éboulis près des reliefs, et qui masquent très souvent les latérites sous-jacentes.

Les sondages effectués à N'Dinga, près de la Loubetsi, à l'Ouest de Kibangou ont montré, eux aussi, des coupes analogues (dont deux dans les poches karstiques des calcaires sous-jacents remplies de latérites).

Or, le substratum rocheux appartient en totalité au Précambrien et la région est demeurée émergée depuis (continent de Gondwana) : nous voyons donc qu'il n'y a *a priori* aucune raison géologique pour que les latérites ne se soient pas formées très anciennement.

Par contre, on ne peut tenter de fixer une limite supérieure à cette période de la formation des latérites que par comparaison avec les régions voisines. Deux possibilités s'offrent alors : elles pourraient être, soit antécrétacées, soit antépliocènes.

On pourrait penser à un âge antécrétacé car on rencontre, sur les terrains précambriens, du Crétacé marin moyen et supérieur en bordure de l'océan (Pointe Noire) et, à Brazzaville, la « série du Stanley Pool » formée de grès et argilites continentaux (*voir* J. Cosson, 1955) [2] : les terrains recouvrant les latérites dans la zone médiane pourraient alors être parallélisés avec ces couches. Un doute subsiste cependant, car on n'a pas observé, semble-t-il, de restes de latéritisation sous ces formations crétacées.

La deuxième possibilité qui s'offre est plus sérieuse. La région de Brazzaville possède en effet une épaisse formation de grès et limons sableux attribuée au Tertiaire, la « série des plateaux batékés » à laquelle pourraient se raccorder les terrains signalés plus haut sur les latérites. Malheureusement, on ne connaît nulle part la base de cette série et l'on ne sait donc pas s'il peut y avoir là des traces de latéritisation (*ibid.*, p. 19).

Par contre, la région côtière présente une épaisse formation alluviale, la « série des cirques » (graviers, sables et argiles violemment colorés et ravinés) qui est attribuée au Plio-Pléistocène.

Or, cette formation s'élève actuellement jusque vers la cote 100 et pourrait donc très bien se raccorder aux hautes terrasses et terrains connexes recouvrant les latérites de la zone médiane. Mais, ce qui est beaucoup plus déterminant, c'est qu'on a signalé au contact de ces couches et du Précambrien sous-jacent, des restes d'anciennes latérites (*ibid.*, p. 17 et p. 14 et 15).

Sans exclure la possibilité de formation de latérites dès avant le Crétacé dans l'intérieur du pays, il y a donc là un argument précis pour les considérer comme en tout cas antérieures à la « série des cirques ». Leur formation, dans ce cas, daterait de la longue période (la quasi-totalité du Tertiaire) qui sépare le Crétacé supérieur marin du Plio-Pléistocène fluviatile.

Sans vouloir nier les effets du climat actuel (qui peuvent être différents sous d'autres latitudes), nous avons seulement voulu attirer l'attention sur le fait que son action peut n'être que secondaire par rapport à d'autres phénomènes qui ont pu s'étaler, eux, sur un grand nombre de millions d'années.

Il y a toutes raisons de penser que ce doit être le cas pour les nombreuses régions du globe qui, comme celle-ci, sont restées émergées pendant un temps énorme (ici depuis le Précambrien, c'est-à-dire depuis 1000 millions d'années et plus).

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) E. Roch, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1958, p. 176;

(2) J. Cosson, *Notice explicative sur les feuilles Pointe-Noire et Brazzaville* (au 500 000e). Gouvernement général de l'Afrique équatoriale française, 1955, et *Carte géologique de reconnaissance de l'A. E. F. au* 2 000 000e, Direction des Mines et de la Géologie de l'A. E. F., 1956.

RADIOGÉOLOGIE. — *Age absolu d'une brannérite de Bou-Azzer (Sud-Marocain).* Note (*) de Mme **Dolly Ledent**, présentée par M. Jean Wyart.

L'âge absolu d'une brannérite de Bou-Azzer a été déterminé par la méthode au plomb. L'âge le plus probable de cette minéralisation est 240 ± 10 MA, ce qui la situerait au Permien.

La région minéralisée de Bou-Azzer, productrice de cobalt et de nickel se trouve dans l'Anti-Atlas, à 160 km au Sud-Est de Marrakech.

Les gisements alignés sur une quarantaine de kilomètres d'Ouest en Est, se répartissent entre deux boutonnières précambriennes de Bou-Azzer et d'El Graara. Recouvertes en discordance par des vulcanites du Précambrien III, puis par du Paléozoïque (notamment le Cambrien), les formations anciennes appartiennent au Précambrien I et II. Elles sont traversées par des serpentines accompagnées de leur cortège de roches basiques, et encadrées par des massifs de diorites quartziques [1].

A l'époque hercynienne ces terrains ont été modérément plissés et affectés par un réseau de fractures, dont l'ensemble constitue l' « accident majeur » de l'Anti-Atlas. Ce sont certaines de ces failles, et plus particulièrement les failles obliques, recoupant la serpentine, qui ont servi de voie d'accès aux solutions minéralisatrices, cobaltifères et nickélifères.

La minéralisation uranifère, concentrée sporadiquement aux épontes des filons traversant la diorite quartzique a été signalée en août 1948 par A. Savornin, Outre l'uranospinite d'origine secondaire, F. Permingeat [2] y a détecté un minéral d'origine primaire, la brannérite. Cette minéralisation existe aussi dans des filonnets pénétrant la diorite. La paragenèse comprend : brannérite, molybdénite, or natif, pyrite et chalcopyrite avec gangue de quartz [3], [4].

D'après F. Permingeat [2] la minéralisation uranifère « directement liée à la diorite quartzique de Bou-Azzer, contrairement à la minéralisation en cobalt et nickel, est antérieure à celle-ci ». G. Jouravsky [4] confirme cette opinion et ajoute que la minéralisation à molybdénite et brannérite apparaît antérieure à la venue cobaltifère et est séparée de celle-ci par un stade de bréchification.

| | 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|---|
| CaO | 2,74 | 2,7 | 2,8 | 2,7 |
| $TiO_2$ | 32,45 | 35,2 | 32,9 | 37,8 |
| Terres rares | 1,10 | 2,1 | 6,5 | 7,8 |
| $U_3O_8$ | 51,76 | 43,2 | - | 45,87 |
| $ThO_2$ | 1,20 | 0,3 | 5,0 | 0,965 |

1. Fuenteovejuna, Cordoba, Espagne [5].
2. Château Lambert, Vosges, France [6].
3. Walker River, Mono County, Californie [7].
4. Brannérite de Bou-Azzer.

A titre de contrôle, nous avons vérifié les teneurs en CaO, $TiO_2$ et terres rares du minéral marocain. Le tableau ci-avant donne ces résultats ainsi que ceux fournis par trois autres brannérites, à titre de comparaison.

Un diagramme de rayons X a montré que notre échantillon présentait la même métamictisation complète que la brannérite de même origine dont A. Pabst [7] avait voulu déterminer la structure. Ce diagramme garantit la pureté minéralogique de l'échantillon soumis à l'analyse, à l'exception d'un peu de quartz de la gangue entre les grains les plus fins.

Nous avons déterminé l'âge absolu d'un échantillon que nous devons à M. G. Choubert. Les âges ont été obtenus par la méthode au plomb. La valeur du rapport chimique Pb/U a été contrôlée par application de la méthode au RaD ($^{210}Pb$) [8] qui est insensible à une perte de plomb au cours de l'analyse. Le thorium a été tracé par l'$UX_1$ ($^{234}Th$). L'analyse isotopique du plomb a été exécutée par MM. Eberhardt, Geiss et Signer au Laboratoire du Physikalische Institut de Berne.

Le Plomb commun utilisé pour les corrections est un plomb de Touissit, près de Bou Beker (Maroc) qui a un âge conventionnel de 330 M. A. (Berne, nº 131).

*Analyse chimique.*

U = 38,89 %, Pb = 1,29 %, Th = 0,848 %.

*Analyse isotopique.*

| | $^{204}Pb$. | $^{206}Pb$. | $^{207}Pb$. | $^{208}Pb$. |
|---|---|---|---|---|
| Brannérite......... | 0,0033 ± 0,0033 | 100,00 | 5,340 ± 0,00027 | 1,1214 ± 0,0015 |
| Pb commun........ | 0,0033 | 0,06 | 0,052 | 0,1292 |
| Pb radiogénique.... | – | 99,94 | 5,288 | 0,9922 |

Le plomb est radiogénique à 98,8 %.

*Tableau des âges absolus en millions d'années.*

| | $\frac{^{207}Pb}{^{206}Pb}$. | $\frac{^{206}Pb}{^{238}U}$. | $\frac{^{207}Pb}{^{235}U}$. | $\frac{^{208}Pb}{^{232}Th}$. |
|---|---|---|---|---|
| Mesure directe de Pb/U....... | 335 | 230 | 240 | 320 |
| Mesure du RaD.............. | | 240 | 250 | |

L'incertitude qui pèse sur les âges jeunes découlant du rapport $^{207}Pb/^{206}Pb$ est de l'ordre de 20 %. D'autre part, le manque de précisions sur la teneur en $^{204}Pb$ amène une nouvelle incertitude d'environ 10 %. L'ensemble de ces erreurs peut ramener l'âge isotopique en concordance avec les âges découlant des rapports $^{206}Pb/^{238}U$ et $^{207}Pb/^{235}U$. De même l'âge au thorium est entaché d'une incertitude de 5 % provenant de l'erreur sur la constante de désintégration du thorium. Il s'ajoute encore une erreur de près de 20 % due à l'abondance du $^{208}Pb$ du plomb commun par rapport à la petite quantité de $^{208}Pb$ radiogénique. Par contre, l'erreur sur les âges découlant des rapports $^{206}Pb/^{238}U$ et $^{207}Pb/^{235}U$ est au plus de 5 %. Au surplus il semble exclu que la valeur de 335 M. A. soit la plus

vraisemblable puisque cela impliquerait une perte de plomb et qu'aucune restitution de plomb n'amènerait en concordance les âges à l'uranium et au thorium.

Ces considérations permettent de penser que la meilleure valeur est représentée par 240 ± 10 M. A., c'est-à-dire que la minéralisation de Bou-Azzer est probablement permienne.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) G. CHOUBERT, 18th *Intern. Geol. Congress, Great Britain*, 13-15, 1948, p. 29-45.
(2) F. PERMINGEAT, 19e *Congrès Géol. Intern. Alger*, Gîtes marocains, 1952, p. 81-85.
(3) G. JOURAVSKY, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 124.
(4) G. JOURAVSKY, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 230.
(5) G. D'ARCY, 1949, RMO-563, U. S. A. E. C.
(6) G. BRANCHE, J. CHERVET et C. GUILLEMIN, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 74, 1951, p. 457-488.
(7) A. PABST, *Am. Min.*, 39, 1954, p. 109-117.
(8) F. G. HOUTERMANS, *Sitz. Heid. Ak. Wiss. Math. Natur. Kl.*, 2 Abh., 1951, p. 123-136.

(*Université de Bruxelles,*
*Laboratoires de Minéralogie et de Physique nucléaire.*)

PÉDOLOGIE. — *Sur le degré d'évolution des sols de la plaine de la Saône.* Note (*) de Mme **Suzanne Mériaux**, M. **Pierre Gouny** et Mlle **Ruth Grosman**, transmise par M. Maurice Lemoigne.

Les sols de la plaine de la Saône se rattachent au type lessivé à pseudogley. Leur matière organique est un Mull forestier. Les colloïdes argileux sont formés d'un mélange de kaolinite et d'illite. Aucune dégradation chimique des argiles ne semble vraiment amorcée.

La plaine de la Saône est recouverte, sur de vastes étendues, de limons pliocènes ou quaternaires. Le matériel originel a subi, depuis sa mise en place, une évolution caractérisée par un important lessivage. Celui-ci se traduit par un entraînement en profondeur des éléments granulométriques les plus fins, du fer et des bases échangeables. Dans la classification pédologique française, les sols de cette région se rattachent au groupe des sols lessivés à pseudogley.

Pour préciser le degré d'évolution de ces sols, et pour déceler une éventuelle altération de leurs colloïdes argileux, nous avons étudié plus spécialement deux profils, l'un dans la forêt de Citeaux sur substrat pliocène, l'autre dans la forêt d'Izeure, sur limon quaternaire.

Les deux profils retenus offrent un aspect semblable avec phénomène d'hydromorphie temporaire. Ils sont de même type granulométrique, et leur humus est un Mull forestier. Ils se différencient par l'intensité du lessivage, le profil de Citeaux étant plus évolué et plus acide que celui d'Izeure (*voir* le tableau des données analytiques).

*Données analytiques.*

| | Citeaux. | | | | | | Izeure. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Argile (%). | Fer libre (‰). | Matière organique (%). | C/N. | pH. | $SiO_2/Al_2O_3$ de l'argile. | Argile (%). | Fer libre (‰). | Matière organique (%). | C/N. | pH. | $SiO_2/Al_2O_3$ de l'argile. |
| $A_1$ | 15 | 0,8 | 2,0 | 10,2 | 4,4 | - | 19 | 1,3 | 4,6 | 14,0 | 5,3 | - |
| $A_2$ | 15 | 0,8 | 1,4 | 10,2 | 4,6 | 2,50 | 22 | 1,3 | 2,0 | 10,0 | 4,5 | 2,32 |
| $A_2B$ | 32 | 2,1 | 0,6 | 7,3 | 4,7 | 2,26 | 31 | 1,6 | 1,1 | 6,1 | 4,7 | 2,10 |
| B | 51 | 3,0 | 0,5 | - | 4,9 | 2,47 | 50 | 3,2 | 0,7 | - | 4,8 | 2,44 |
| C | 40 | 3,0 | 0,3 | - | 4,7 | 2,47 | 43 | 3,2 | 0,5 | - | 5,5 | 2,56 |
| Indice d'entraînement $B/A_2$ | 3,4 | 3,7 | - | - | - | - | 2,3 | 2,4 | - | - | - | - |

L'entraînement des colloïdes bien mis en évidence, nous avons recherché si aucun phénomène de dégradation chimique ne lui était superposé, car le lessivage poussé entraîne une acidification qui peut être un prélude à la podzolisation.

La nature de l'humus, synthétisée par son rapport C/N qui le classe dans les Mull forestiers acides, ainsi que la répartition régulièrement

décroissante de cet humus avec la profondeur, permettent de conclure à une faible stabilité structurale de l'horizon $A_1$ favorisant les phénomènes d'entraînement du fer et de l'argile.

L'étude chimique de la fraction granulométrique de dimensions inférieures à 2 microus, a été faite suivant la technique de Harrison [1] qui permet de séparer la silice résiduelle de la silice de constitution des minéraux argileux. Il est ainsi possible de déterminer la valeur exacte du rapport $SiO_2/Al_2O_3$ de la fraction argileuse.

Ce rapport est le critère fondamental d'appréciation du degré d'évolution pédologique. La podzolisation est, en effet, caractérisée par la dégradation chimique plus ou moins complète de l'argile, avec libération de silice colloïdale et d'alumine qui migre et précipite en B. Il en découle que, dans cet horizon, le quotient $SiO_2/Al_2O_3$ s'abaisse par rapport à celui de l'horizon $A_2$.

Dans le cas des deux profils étudiés, on n'observe qu'un léger fléchissement de ce rapport dans l'horizon $A_2B$. Cette différence est d'ailleurs faible et ne pourrait témoigner, à l'extrême limite, que d'un début d'évolution podzolique. Le nouveau profil, moins profond, se superposerait au profil lessivé ancien, et l'horizon B podzolique se situerait au niveau de l'horizon $A_2B$ lessivé.

Il semble normal de conclure à une identité de la nature des argiles le long du profil, ainsi que d'un profil à l'autre. Cette déduction est d'ailleurs conforme aux quelques données que nous avons, par analyse rœntgénographique, sur la composition minéralogique des argiles de la forêt de Citeaux, formées d'un mélange de kaolinite et d'illite.

*En conclusion*, dans la plaine de la Saône, des sols lessivés se sont développés, sous forêt feuillue, sur des limons acides de composition minéralogique homogène. L'évolution podzolique ne nous paraît pas, actuellement, vraiment amorcée.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) J. B. HARRISON, *The Katamurphism of igneous rocks under humid tropical conditions*, Int. Bureau of Soil Sc., 1933.

(*Station agronomique de Dijon, I. N. R. A.*)

PÉDOLOGIE. — *Influence du thermo- et de l'hygropériodisme sur la formation de l'humus. Incidence sur le problème de la conservation de l'humus dans les terres acides sous climat tropical.* Note de M. **Jacques Kauffmann** et Mlle **Geneviève Boquel**, présentée par M. Raoul Combes.

Étude de l'humification de la paille, durant une période de deux mois, dans différents milieux aérés soumis périodiquement à des variations, soit d'humidité, soit de température.

Il est connu de longue date que, dans certains sols, c'est-à-dire dans certaines conditions de milieux encore très mal définies, la matière organique, sous l'action des microorganismes du sol, se transforme en humus : substance brune, colloïdale, soluble dans les solutions alcalines, précipitable par les acides et relativement stable. Cette propriété de stabilité en présence de tous les organismes vivants du sol dont, sans doute, une grande majorité de ceux-ci contribue à sa synthèse, permet d'assimiler l'humus à un produit de fermentation (fermentation humique).

Si les conditions de milieux ne sont pas favorables à cette fermentation (acidité trop forte, mauvaise aération, etc.) il y aura formation de substances pseudo-humiques ne présentant pas ou peu les propriétés du véritable humus.

Les substances pseudo-humiques, responsables en partie de la formation des « Mor » et des tourbes, doivent être différenciées des substances préhumiques qui évoluent, lorsque le milieu est favorable, vers le stade humus vrai. Ces dernières constituent de la matière organique en voie d'humification. Les substances pseudo-humiques ne possèdent pas cette propriété. Les acides fulviques, substances brunes, solubles dans les solutions sodiques mais non précipitables par les acides, peuvent être considérés dans leur ensemble comme des substances préhumiques.

Les recherches montrant l'influence des différents facteurs du milieu « sol » (composition physicochimicobiologique, humidité, température, vernalisation) sur l'humification ont déjà fait l'objet de nombreux travaux [1]. L'action du climat a été étudiée récemment par Duchaufour et Jacquin [2]. Ces auteurs pensent que l'effet favorable du climat continental sur l'humification doit être attribué aux variations d'humectation et de sécheresse : la dessiccation favorisant la formation de polymères insolubles.

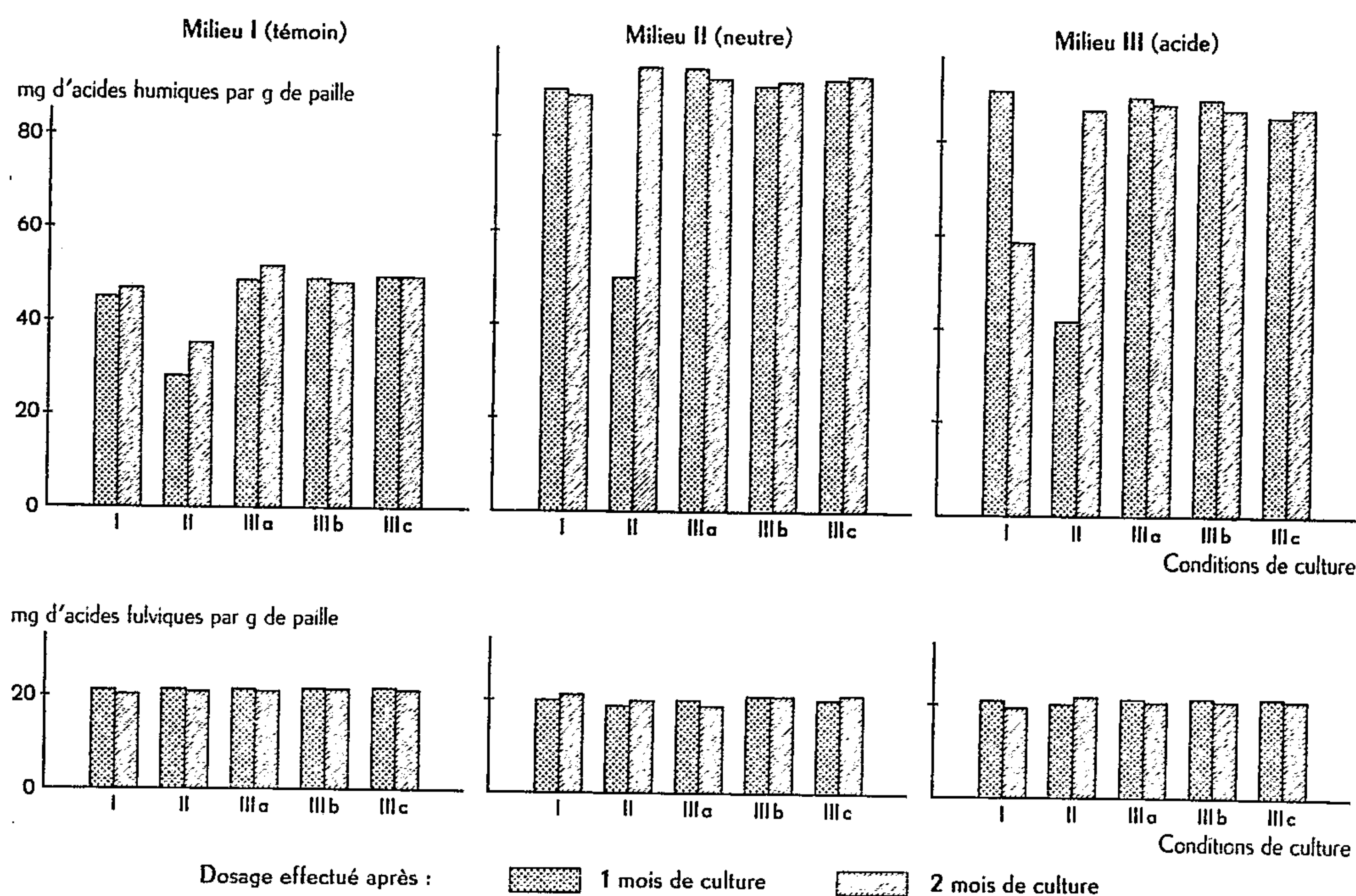
Le thermo- et l'hygropériodisme sont d'importants facteurs naturels ayant comme action commune, du moins lorsqu'ils agissent entre certaines valeurs, de freiner à intervalles réguliers l'activité biologique des sols.

Ce sont ces deux facteurs qui différencient essentiellement le climat tempéré, avec ses variations de température fréquentes (variations journalières et saisonnières), du climat tropical où seul existe, pratiquement,

un hygropériodisme annuel ou bisannuel. Or si l'humus se conserve dans les sols normaux sous climat tempéré il semble, par contre, se détruire très rapidement dans les pays chauds et humides. En fait, sous climat tropical, les terres acides sont généralement très pauvres en humus.

Le but de notre travail a été de rechercher si les variations périodiques de température ou d'humidité favorisaient ou non la fermentation humique caractérisée par la stabilité de l'humus formé par rapport au témoin soumis à une température et une humidité constante.

*Techniques.* — Des boîtes de Pétri de 10 cm de diamètre contenant chacune 50 g de sable de Fontainebleau, 50 g de gravillon de quartz (pour




créer un milieu aérobie), 1 g de paille finement hâchée et ensemencées avec 0,2 g de terreau frais passé au tamis de 2 mm, sont réparties en trois lots correspondant aux trois milieux de culture suivants :

*Milieu I* : Témoin.

*Milieu II* (neutre) : le contenu de chaque boîte est additionné de 1 ml d'une solution minérale *a* [3] et de 0,3 g de $CaCO_3$. Le pH est voisin de 7,5.

*Milieu III* (acide) : le contenu de chaque boîte est additionné de 1 ml de la solution minérale *a* et de 0,3 g de $CaCl_2$. Le pH est voisin de 5.

On mélange le contenu de chaque boîte et l'on humidifie chacune de celles-ci avec 20 ml d'eau distillée. Chacun de ces trois milieux est ensuite placé dans les trois conditions de culture suivantes :

*Condition I* (témoin) : séjour à l'étuve à 30° et humidification constante, les boîtes étant couvertes.

*Conditions II* (étude de l'hygropériodisme) : séjour à l'étuve à 30°, boîtes sans couvercle, humidification lorsque le milieu est sec.

*Condition III* (étude du thermopériodisme) : semblable à la condition I à cette différence près que les boîtes sont placées, soit :

(Condition III *a*) : 1 h par jour à + 2°.

(Condition III *b*) : 1 nuit par semaine à + 2°.

(Condition III *c*) : 2 nuits non consécutives par semaine à + 2°.

Le dosage des acides fulviques et humiques a été effectué après un et deux mois de culture. Chaque essai a été fait en triple exemplaire.

L'examen du graphique montre que :

1° Le thermo- et l'hygropériodisme n'influent pas sur la quantité d'acides fulviques qui demeure pratiquement constante pour tous les traitements. L'addition d'éléments minéraux augmente la quantité d'humus formé.

2° En milieu neutre, calcique, à humidité constante et à 28°, l'humus formé est plus stable que dans le milieu acide soumis aux mêmes conditions d'humidité et de température.

3° L'hygropériodisme freine la formation de l'humus mais favorise, comme le thermopériodisme, sa conservation dans les milieux acides.

De ces constatations on peut déduire qu'il est plus vraisemblable que la diminution du taux d'humus dans les milieux acides témoins résulte, non d'une destruction rapide de l'humus formé, mais de la destruction de substances pseudo-humiques instables, l'humus stable n'étant que peu ou pas formé. De nouvelles expériences sont en cours pour confirmer cette hypothèse.

*Conclusions.* — Le thermo- et l'hygropériodisme favorisent la conservation de l'humus dans les milieux acides. Il est probable que sous climat tropical, les saisons humides (température et hygrométrie élevées et constantes s'étendant souvent sur plusieurs mois consécutifs) soient à l'origine, dans les terres acides, d'une mauvaise fermentation humique avec formation de substances pseudo-humiques instables.

(1) PH. DUCHAUFOUR, *C. R. Acad. Agr. Fr.*, 37, 1951, n° 15, p. 567; A. DEMOLON, *Dynamique du Sol*, 1952; S. A. WAKSMAN, *Soil Microbiology*, 1952.

(2) PH. DUCHAUFOUR et F. JACQUIN, *C. R. Acad. Agr. Fr.*, 45, n° 10, 1959, p. 516.

(3) Cette solution a la composition suivante : $H_2KPO_4$, 0,5 g; $MgSO_4$, 0,25 g; NaCl, 0,25g; $FeSO_4$ et $MnSO_4$, traces et $KNO_3$, 10 g; $H_2O$, 100 ml.

(*Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer, Laboratoire de Microbiologie du Sol.*)

MYCOLOGIE. — *L'asque et la phialide des Ascomycètes.* Note (*) de M[lle] **Jeanine Delespine** et M. **Marius Chadefaud**, présentée par M. Roger Heim.

Les observations consignées dans la présente Note ont porté sur des Nectriales : le *Gibberella pulicaris* (Fr.) Sacc., récolté sur des tiges mortes d'Ortie dioïque; sa forme conidienne *Fusarium sambucinum* Fuck., obtenue en culture à partir de ses ascospores; une souche du *Fusarium solani* Sn.

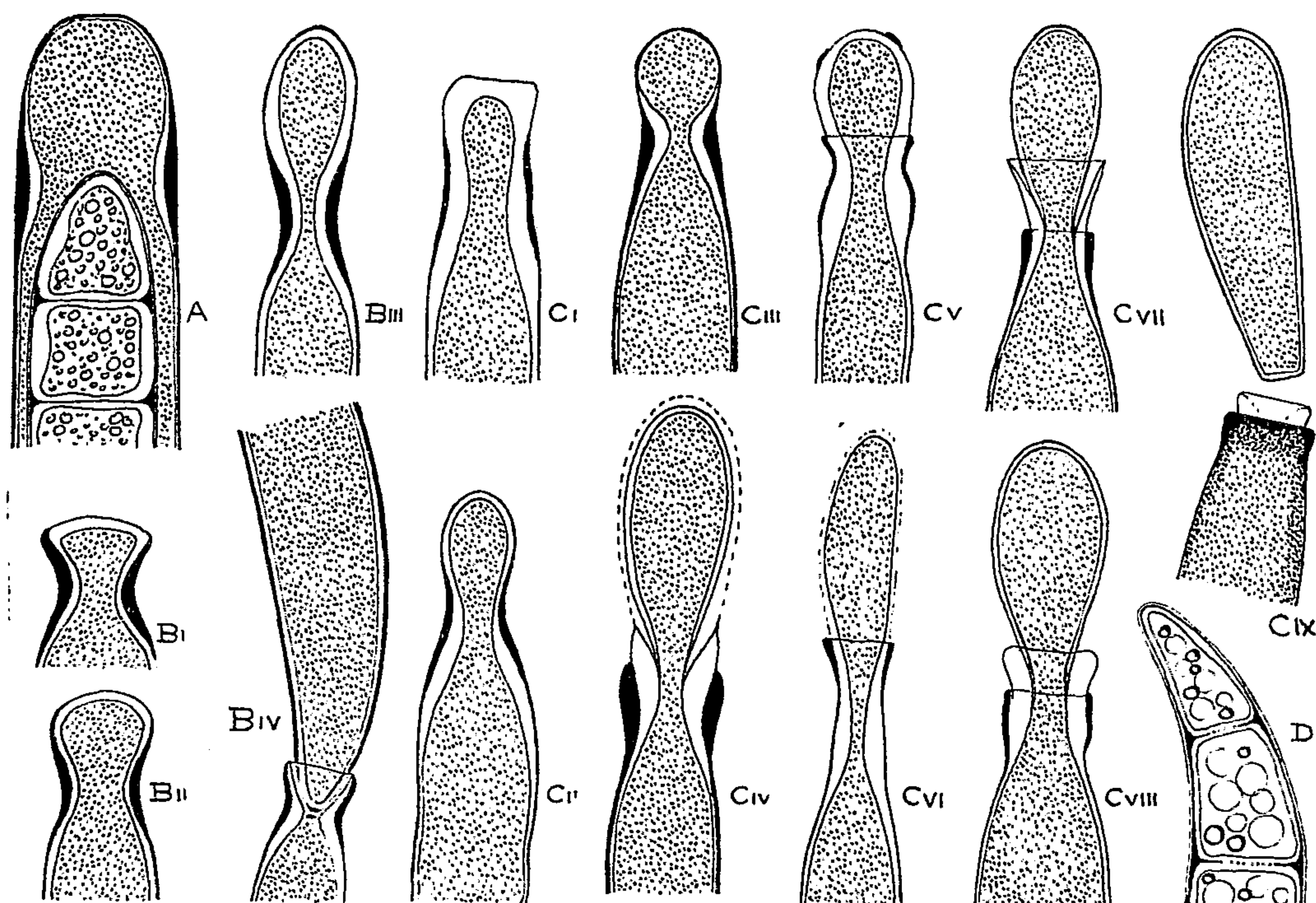



Fig. 1, A à D. — Asque et Phialides.
A, asque et ascospore de *Gibberella pulicaris*;
$B_I$ à $B_{IV}$, phialides de *Fusarium sambucinum*; $C_I$ à $C_{IX}$, phialides de *Fusarium solani*
D, macroconidie de *F. solani.*

et H., provenant de la Mycothèque du Muséum d'Histoire naturelle, à Paris.

Le *mycélium* de ces Champignons est formé d'hyphes à structure normale, avec mince paroi tubulaire ou *vagina*, chitino-callosique, à l'intérieur de laquelle chaque cellule (uninucléée) possède une paroi propre ou *locula*, de nature inconnue. Les loculas des cellules successives sont séparées par de très minces *disques interloculaires*, dont en fait est seule distincte la marge, épaissie en un *anneau interloculaire*, chitino-callosique.

Les *asques* du *Gibberella* (*fig.* A) sont *unituniqués* : leurs deux tuniques, l'une vaginaire (*exoascus*, chitinoïde), l'autre loculaire (*endoascus*, calloso-

pectique), toutes les deux très minces, sont intimement soudées l'une à l'autre. Leur appareil apical est de type fruste, sans anneau. Il se réduit à une *calotte apicale* aplatie, au niveau de laquelle les deux tuniques demeurent minces, et à un *bourrelet sous-apical*, constitué par un épaississement annulaire, calloso-pectique, de l'endoascus, autour duquel l'exoascus, lui aussi épaissi, forme un *manchon* intensément colorable par le rouge Congo. Le bourrelet doit représenter les flancs d'un *dôme apical*, dont le sommet ne se différencie pas. Il délimite, sous ce sommet, une *chambre sous-apicale*, qui communique largement avec la cavité générale de l'asque, dans laquelle se forment les ascospores.

Les *phialides* conidiogènes des deux *Fusarium* (*fig.* B et C) ont, chose remarquable, une structure comparable à celle des asques, mais avec une paroi plus épaisse, dans laquelle les deux tuniques sont plus distinctes. Au stade le plus jeune ($B_1$ et $C_1$), on retrouve au sommet une *calotte apicale* aplatie, et une *chambre sous-apicale*, comprise entre cette calotte et un étranglement, au niveau duquel il y a épaississement, d'abord de la tunique vaginaire, qui forme un *manchon* intensément chitino-calloso-pectique ($B_1$ et $C_1$), ensuite de la tunique loculaire, qui engendre un *bourrelet sous-apical* ($C_1$, $C_2$, $C_3$, etc.).

Sur le sommet des phialides, les détails de la *conidiogénèse* ont été suivis principalement chez le *F. solani* (C). Il y a dilatation de la chambre sous-apicale dont le contenu devient en une ébauche sporale, avec pour cela par transformation de la calotte apicale en un globe, de plus en plus fortement convexe ($B_2$ et $B_3$, $C_2$ et $C_3$). Sur ce globe, il y a résorption des tuniques ($C_3$ à $C_6$) : d'abord disparaît la tunique vaginaire, qui peut pour cela se fragmenter en plaques séparées ($C_5$); ensuite s'évanouit la tunique loculaire ($C_4$ et $C_6$). Cette résorption peut être comparée à celle qui, sur le sommet de beaucoup d'asques, assure la *déhiscence*, par formation d'un *pore*. Ce pore est encerclé par une *double collerette* : collerette externe formée par le manchon vaginaire, et collerette interne constituée par le bourrelet loculaire, à l'intérieur desquelles l'ébauche sporale est disposée comme si elle était sortie par le pore. Cette ébauche s'entoure d'une double tunique sporale : tunique externe ou *épispore*, tunique interne ou *endospore*, qui sont, non pas en continuité avec celles de la phialide, mais tout à fait indépendantes de celles-ci, tout autant que les tuniques d'une ascospore par rapport à celles de l'asque générateur ($B_4$, $C_7$, $C_8$).

Finalement, la jeune conidiospore se sépare de la phialide par une cloison ($B_4$), puis elle est libérée ($C_9$). On remarquera que, s'il s'agit d'une macroconidie, à structure phragmiée (D), elle est organisée comme les ascospores (A). Chacune de ses cellules possède une *locula* (dont les parties latérales composent l'endospore); la spore tout entière est revêtue d'une *vagina* (qui est l'épispore); les loculas sont séparées par des *anneaux interloculaires* (qui, dans les conidies du *F. solani*, peuvent s'étendre entre l'épi- et l'endospore, sous la forme d'une mésospore chitino-pecto-amyloïde).

En définitive, les Champignons étudiés nous conduisent à une conclusion remarquable : *la phialide des Ascomycètes, génératrice des conidiospores les plus typiques, peut avoir une structure comparable à celle de l'asque, producteur des ascospores*, comme s'il y avait entre les deux une certaine homologie. Ces deux organes possèdent un appareil apical, délimitant une chambre sous-apicale, puis un pore pour la sortie des spores; les tuniques de celles-ci sont indépendantes des leurs propres. Seulement, dans la phialide, les spores se forment successivement, et aux dépens du contenu de la chambre sous-apicale, tandis que celles des asques sont engendrées simultanément et dans la cavité générale de ces organes.

L'homologie entre asque et phialide peut tenir à ce que l'un et l'autre dérivent du même organe ancestral, le *sporocyste*. Sur le sporophyte, cet organe est devenu l'asque, à sporulation demeurée franchement *endogène*. Sur le gamétophyte, il s'est transformé en phialide, à sporulation encore en réalité *endogène*, mais localisée dans la chambre sous-apicale déhiscente, de sorte qu'elle semble *exogène*.

(*) Séance du 8 février 1960.

MYCOLOGIE. — *L'effet du champignon parasite* Antennopsis gallica *sur les jeunes colonies de Termites.* Note de M. **Harro Buchli**, présentée par M. Roger Heim.

En collaboration avec M. Roger Heim (Heim et Buchli, 1951 et Buchli, 1952) (1), (2) nous avons antérieurement décrit le champignon *Antennopsis gallica* Heim et Buchli, ectoparasite découvert par nous en 1949 dans une colonie de *Reticulitermes l. santonensis* Feyt. (Rhinotermitidæ). Roger Heim, déterminant cet ectoparasite, a montré qu'il s'agissait d'un nouveau genre, *Antennopsis* Heim, dont le type devenait l'espèce mentionnée ci-dessus. Il l'a rangé dans un nouvel Ordre, celui des *Glœohaustoriales* Heim (1952 *a*, 1952 *b*) (3), (4).

Déjà, en 1949, nous avons réussi la contamination d'autres colonies de Termites soit en introduisant un animal parasité dans une colonie saine, soit en introduisant un morceau de bois d'une colonie atteinte dans une colonie saine. En employant le deuxième mode de contamination nous avons constaté qu'il fallait généralement au moins 20 jours jusqu'à ce que les premiers conidiophores pigmentés apparaissent sur les Termites. La germination est cependant bien plus courte, puisque, chez le *Reticulitermes*, même les larves du premier stade (qui ne dure à 26° C que 8 à 12 jours) peuvent être porteuses du parasite. La contamination d'un animal à l'autre étant lente, de grandes colonies (ayant plus de 300 habitants) gardent le parasite à l'état latent sans en souffrir sérieusement. Les petites colonies de quelques dizaines d'animaux périssent par contre environ huit mois à un an après la contamination.

En 1952, la dernière colonie de Termites atteinte de ce parasite mourait sans que de nouveaux essais de contamination aient pu réussir. Nos travaux sur ce champignon ont alors été abandonnés et M. R. Heim, dépourvu de matériel, n'a pas pu continuer ses recherches sur le cycle encore inconnu de ce curieux parasite.

Pour la première fois depuis 1952 nous retrouvions en 1959 *Antennopsis gallica* dans une grande colonie de *Reticulitermes l. santonensis* à Chatelaillon-Plage (Charente-Maritime). Des fondations de colonies primaires, effectuées avec des couples de jeunes imagos ailés de cette colonie, nous ont alors montré qu'*Antennopsis gallica* présente un certain intérêt pratique, car presque aucun des couples royaux dont l'un ou l'autre des partenaires est atteint par le parasite ne réussit à fonder une colonie nouvelle, tandis que tous les couples non contaminés se sont normalement reproduits.

Au total nous avons disposé de 20 colonies formées de jeunes couples pourvus d'*Antennopsis gallica.* Au début, l'attaque était encore faible. Les jeunes imagos n'avaient subi la mue imaginale qu'une à trois semaines avant l'essaimage et en conséquence nous ne trouvions que quelques rares

conidiophores par animal. La fondation se faisait normalement. Nous observions la ponte et l'éclosion des premières larves, qui devenaient par la suite des ouvriers. Deux mois après la fondation, l'attaque se révélant sérieuse, les imagos étaient littéralement couverts d'un dense gazon de conidiophores. Les jeunes ouvriers, quoique moins fortement atteints par le parasite, en étaient tous porteurs.

Sur ces 20 colonies, 15 sont mortes 11 à 13 mois après leur fondation. Chacune possédait d'un à six ouvriers. Mais la population ne devenait jamais plus nombreuse. Les quelques ouvriers qui se développaient éprouvaient des difficultés de mue et l'un après l'autre disparaissaient jusqu'à ce que finalement le couple reste seul et meure également.

Trois autres colonies eurent encore la possibilité de se développer, car la progression du parasite avait été dans ces cas très lent. Ces colonies ont ainsi pu produire 25 à 60 ouvriers dans les premiers 18 mois de croissance. Ici la persistance de la colonie nous semble douteuse, bien que la chance de survie nous apparaisse faible. Deux autres colonies qui étaient sérieusement attaquées par le parasite en sont maintenant complètement dépourvues et évoluent normalement.

Le fait que dans 75 % des fondations de colonies primaires, attaquées par le parasite, l'issue est fatale et la propagation de l'espèce par essaimage bloquée, nous paraît intéressant, car s'il était possible de cultiver *Antennopsis gallica* et de récolter en grande quantité les spores qui, supposons-nous, donnent origine aux conidiophores, on pourrait par injection dans les galeries contaminer sérieusement des colonies naturelles. Le parasite bien implanté dans de grandes termitières empêcherait par la suite la dispersion de l'espèce par la voie imaginale. Ceci serait surtout intéressant chez les espèces où la propagation ne se fait que par les jeunes imagos, comme chez le *Calotermes flavicollis* en Europe, et chez beaucoup de Termites nuisibles des pays tropicaux.

Enfin, nous avons aussi réussi à atteindre avec ce parasite le *Calotermes flavicollis* Fab. Des expériences sur l'effet du parasite dans les fondations de colonies primaires du Termite au cou jaune sont actuellement en cours. Les colonies expérimentales du *Calotermes flavicollis* que nous avons jusqu'ici contaminées se sont toutes éteintes dans un délai de trois mois à un an. Chez cette espèce, qui provoque beaucoup de ravages en viticulture, la propagation d'une vigne à l'autre semble se faire uniquement par l'essaimage des jeunes imagos et l'action du parasite pourrait se révéler comme moyen de lutte biologique. Remarquons encore que le parasite *Antennopsis gallica* pousse également sur les œufs de *Calotermes flavicollis*. Ce fait facilitera peut-être l'étude du cycle entier de ce curieux champignon.

(1) R. HEIM et H. BUCHLI, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 277.
(2) H. BUCHLI, *Trans. IX. congr. Ent.*, 1, 1952, p. 519-524.
(3) R. HEIM, *Bull. Soc. Mycol. France*, 67, fasc. 4, 1952 *a*, p. 336-364.
(4) R. HEIM, *VI congr. int. de Patol. comp. Madrid*, 1, 1952 *b*, p. 15-21.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'évolution qualitative et semi-quantitative des acides aminés au cours de la fermentation des moûts de raisin provenant de cépages d'Alsace.* Note (*) de M. **Henri Weiss**, Mlles **Amédée Rousset**, **Marie-Thérèse Maillard** et M. **Robert Bonnet**, présentée par M. Roger Heim.

L'importance de l'azote aminé au cours de la fermentation nous a amenés à une étude détaillée qualitative et semi-quantitative des acides aminés des moûts frais et fermentés des principaux cépages d'Alsace.

La méthode employée est celle de chromatographie uni et bidimensionnelle sur papier d'Arches n° 302. Le moût frais ou en fermentation est traité par la permutite 50 pour éliminer les sucres et les sels minéraux; les acides aminés fixés sont élués par l'ammoniaque et la solution ainsi obtenue sert pour la chromatographie.

Des amides et des acides aminés purs ont été mis à migrer parallèlement à la solution à étudier dans les chromatogrammes unidimensionnels réalisés dans les solvants butano-acide acétique-eau (4-1-5) et phénol saturé d'eau additionnée de 3 % d'ammoniaque.

La révélation des acides aminés par la ninhydrine et par leurs réactions colorées spécifiques ainsi que le traitement des chromatogrammes avant migration des substances par $H_2O_2$ nous permettent d'affirmer la présence, dans les jus de raisin et moûts en fermentation, des amides et acides aminés suivants : asparagine, glutamine, acides aspartique et glutamique, glycocolle, alanine, acides aminobutyriques, surtout $\gamma$, valine, leucine, citrulline, arginine, sérine, thréonine, histidine, phénylalanine, tyrosine, proline, acides aminés soufrés dérivés de la cystéine et méthionine.

Bien que non identifiée, la lysine est certainement présente car, à son niveau de migration dans les solvants utilisés, il y a une zone intensément colorée dont la surface est supérieure à celle occupée par l'arginine et l'histidine qui ont été caractérisées spécifiquement.

En plus de ces amides et de ces acides aminés, certains chromatogrammes révèlent trois taches inconnues.

La tache X voisine de la thréonine, au-dessus de l'alanine ($R_f$ moyens : butanol-acide acétique : 0,29; phénol ammoniacal : 0,60) apparaît généralement en jaune pâle, mauve pour les concentrations faibles, dans les moûts de certains cépages. Si elle n'est pas spécifique d'un cépage donné (nous l'avons décelée dans les cépages Gewurztraminer, Traminer, Riesling, Sylvaner et Auxerrois) elle semble l'être du moût; en effet, exception faite du Riesling Brandluft qui contient encore cette substance après un mois de fermentation, nous ne l'avons mise en évidence que dans les moûts.

D'après Virtanen et Miettinen ([1]) cette tache X correspondrait à l'homosérine.

Dans la zone de migration de la sérine, du glycocolle et de la thréonine, quelques chromatogrammes montrent une tache Y mauve ($R_f$ moyens :

butanol-acide acétique : 0,19; phénol ammoniacal : 0,44). Là encore, aucune spécificité pour un cépage, mais cette sorte d'irisation de la tache spécifique du glycocolle se montre tant dans les jus de raisin que dans les moûts en fermentation.

La tache Z apparaît au voisinage de la proline ($R_f$ moyens : butanol-

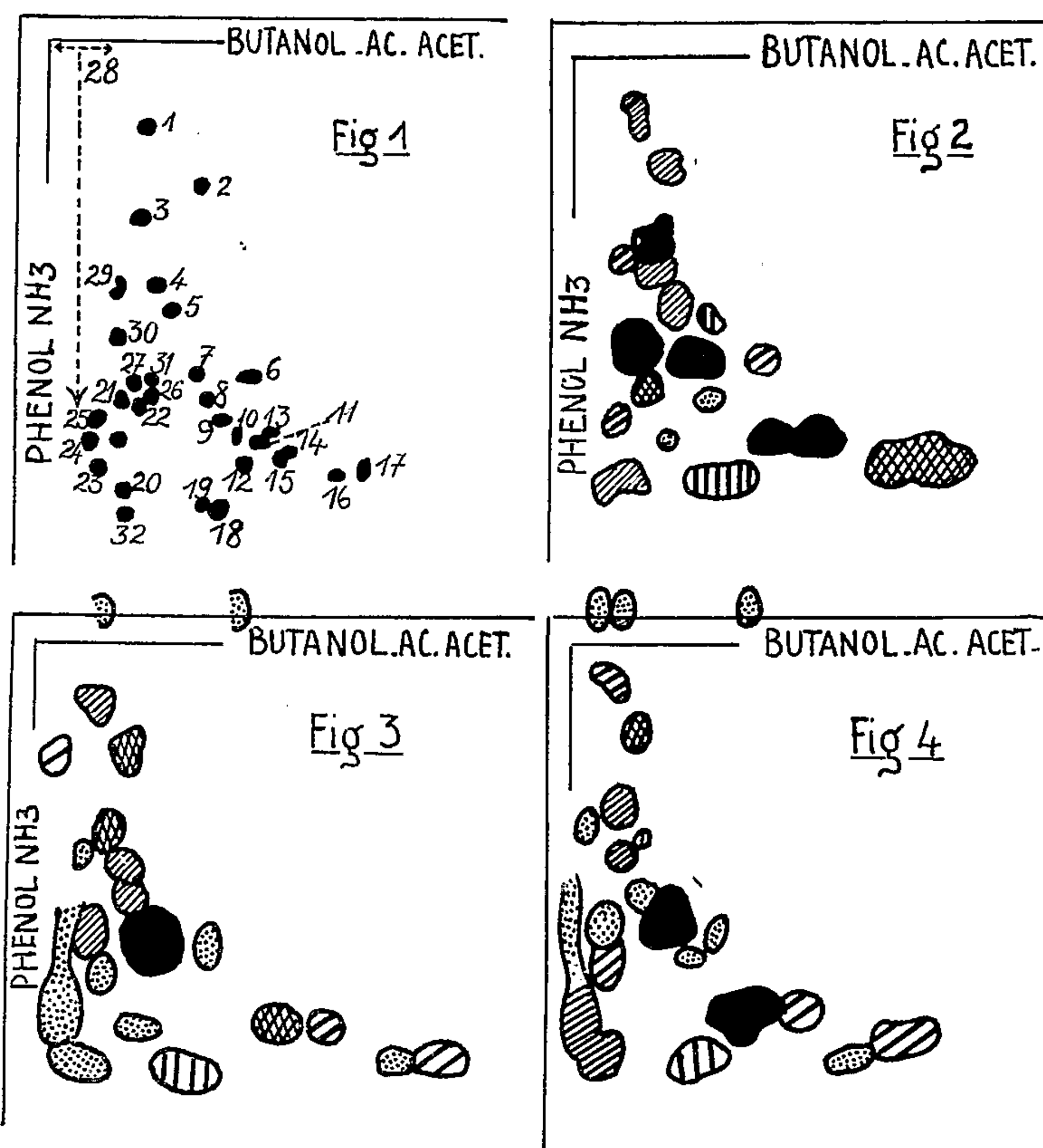



Fig. 1. — Représentation semi-schématique de la répartition des acides aminés et amides purs séparés par chromatographie.

1, acide *l* (+)-aspartique; 2, acide *l* (+)-glutamique; 3, *dl*-sérine; 4, glycocolle; 5, *dl*-thréonine; 6, *l*-tyrosine; 7, *dl*-alanine; 8, β-alanine; 9, acide α $NH_2$ *n*-butyrique; 10, acide α $NH_2$ *i*-butyrique; 11, acide β $NH_2$ *i*-butyrique; 12, acide γ $NH_2$ *n*-butyrique; 13, *l*-tryptophane; 14, *dl*-valine; 15, *dl*-méthionine; 16, *dl*-phénylalanine; 17, *dl*-leucine, isoleucine; 18, *dl*-proline; 19, éthanolamine; 20, *l* (+)-arginine; 21, *dl*-méthionine sulfox.; 22, *dl*-méthionine sulfone; 23, *d*-lysine 2HCl; 24, *l* (+)-ornithine 2HCl; 25, *l*-histidine HCl; 26, *l* (—)-oxyproline; 27, *l* (+)-citrulline; 28, acide *l*-cystéique, *l*-cystine, *dl*-homocystine; *l* (—)-cystéine; 29, asparagine; 30, *l* (+)-glutamine; 31, *d*(+)-glucosamine; 32, histamine.

Fig. 2. — Gewurtztraminer Rosheim 1954 (moût).

Fig. 3. — Gewurtztraminer Rosheim 1954 après un mois de fermentation.

Fig. 4. — Gewurtztraminer Rosheim 1954 après 5 mois de fermentation.

acide acétique : 0,50; phénol ammoniacal : 0,94) en général dans les moûts en fermentation, sans relation avec le cépage; ce serait, d'après Morrison [2], l'acide pipécolinique.

Enfin, il apparaît quelques peptides migrant dans le butanol mais pas dans le phénol.

La reproduction semi-schématique (*fig.* 1, 2, 3 et 4) des chromatogrammes réalisés au cours de la fermentation d'un cépage Gewurztraminer de Rosheim illustre ce que nous venons de dire et permet de mettre en évidence l'évolution des acides aminés et amides au cours de la fermentation. Quel que soit le cépage, nous assistons à de profondes modifications dans la composition en amides et acides aminés. Les transformations s'opèrent dès les premières heures de la fermentation et le remaniement est constant; la « vie » des substances azotées que nous avons entrevue dans l'étude des différentes formes d'azote dans les moûts en fermentation ([3]) se manifeste ici dans son intimité.

La diminution de la teneur en azote observée globalement par les déterminations de l'azote soluble et l'azote aminé porte essentiellement sur quatre groupes d'acides aminés :

1° les acides aminés à reste d'hydrocarbure : acides aminobutyriques, valine et leucine;

2° la phénylalanine;

3° les acides aminés à fonction alcool : sérine et thréonine;

4° le groupe glutamine, glucosamine, citrulline, formes oxydées de la méthionine.

Ces deux derniers groupes sont les plus affectés.

Par contre, il y a un intense développement des composés aminés soufrés du type cystéine-cystine, traduit par une longue traînée au-dessus du groupe des acides diaminés qui, lui, s'étale plus largement.

Le taux de certains acides aminés, tels l'arginine, les acides aminobutyriques, après avoir diminué aux premières heures de la fermentation, augmente. La teneur en acide glutamique croît également.

Il y a une consommation sélective d'acides aminés et de leur métabolisme découle l'apparition ou la disparition de certains d'entre eux.

La comparaison entre les différents cépages est difficile. Cependant, les moûts de Gewurztraminer, plus riches en acides aminés totaux que ceux de Sylvaner et Riesling, le sont tout particulièrement en acide glutamique, glutamine-glucosamine-citrulline, lysine-histidine. Les moûts de Riesling présentent une surcharge en acides aminés soufrés. Après fermentation, ce sont les cépages Riesling et Sylvaner qui sont les plus riches en ces acides aminés soufrés.

(*) Séance du 8 février 1960.

([1]) A. I. Virtanen et J. K. Miettinen, *Bioch. Bioph. Acta*, 12, 1953, p. 181.

([2]) R. J. Morrison, *Bioch. J.*, 50, 1952, XIV.

([3]) H. Weiss, A. Rousset et R. Bonnet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1796.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Circulation de l'aminotriazol après apport foliaire.* Note (*) de M. **Michel Penot**, présentée par M. Raoul Combes.

La circulation libérienne de l'aminotriazol est prouvée par des expériences d'annélation. En accord avec un travail antérieur (9), cette voie de passage n'est démontrée qu'en cas d'apport minime d'eau sur la feuille réceptrice. Si cet apport est important, un transport à grande distance a lieu par le bois (inutilité de l'hypothèse parfois faite d'un transfert latéral à partir du liber).

La majorité des herbicides peut être absorbée par les racines et se déplacer dans le bois avec le courant transpiratoire comme le montrent les expériences rapportées par T. J. Muzik et coll. pour le C. M. U. [3-(*p*-chlorophényl)-1-, 1-diméthylurée] (1). D'un autre côté, apportés par voie foliaire, ils se déplacent avec plus de facilité si l'application est réalisée au niveau d'une incision pratiquée dans le limbe comme le mentionnent Brägg (2) pour le 2.4-DPA (acide 2.4-dichlorophénoxyacétique) et Hay (3) pour le 2.4.5-TPA (acide trichlorophénoxyacétique).

En fait, la polarité du mouvement et la voie de transport doivent dépendre des conditions d'apport, d'une part, et de la nature de l'herbicide, d'autre part. Par exemple Jaworski (4) a mis en évidence l'influence favorable des glucides sur le transport de 2.4-DPA marqué chez les plantes étiolées. Clor et Crafts (5) ont brièvement rapporté que le 2.4-DPA, l'A.T.A. (aminotriazol) et l'urée se déplacent dans le sens des mouvements glucidiques, tandis que le monuron [N-(4-chlorophényl)-N', N'-diméthylurée] migre essentiellement dans une direction acropète et ne peut être transporté par le liber [Fang et coll. in Woodford (6)], Crafts (7).

Comme l'a très bien montré ce dernier, la mobilité relative des substances 2.4-DPA, A. T. A., MH (hydrazide maléique), A. I. A. varie chez une même plante; MH étant la substance la plus facilement véhiculable, le 2.4-DPA se révélant comme la moins mobile. Massini (8) a démontré que l'A. T. A. enrichit rapidement les parties jeunes de la plante et que sa mobilité est supérieure à celle de l'hydroxytriazol.

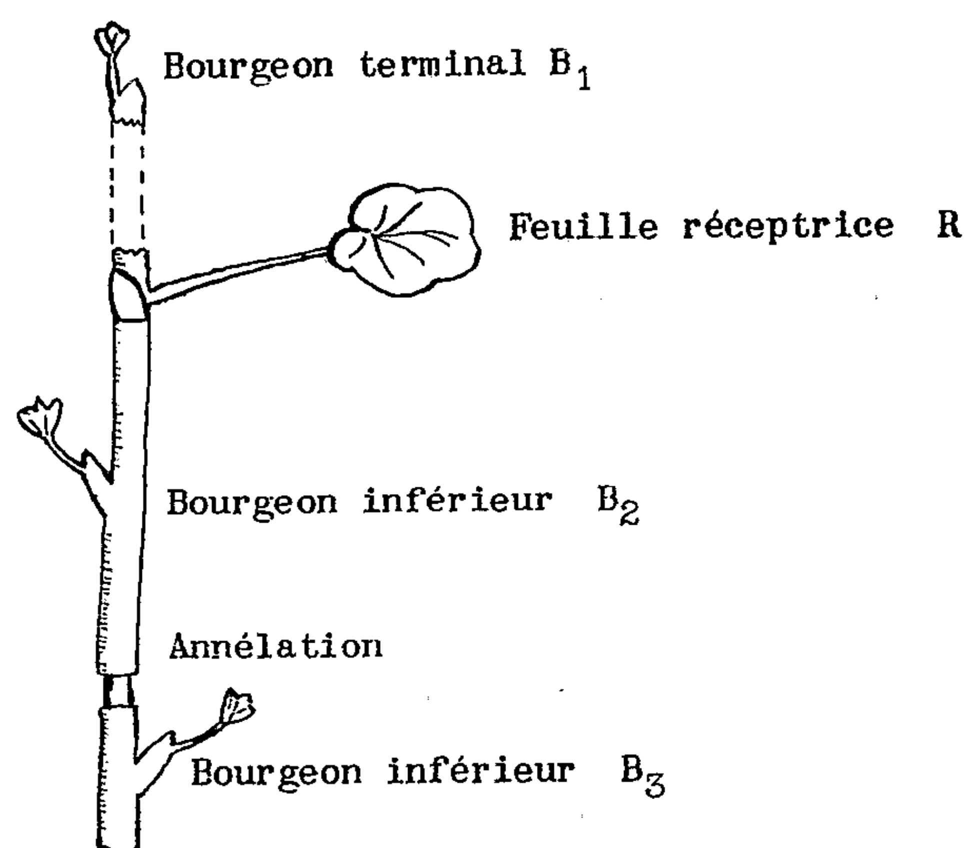
La méthode d'apport d'une substance au niveau foliaire régit les déplacements dans la plante et détermine la voie de transport comme nous l'avons vu dans le cas d'une circulation phosphorée [M. Penot (9)]. C'est dans cet esprit que l'aminotriazol (A. T. A.), grâce à sa grande facilité de détection due à l'apparition de feuilles chlorotiques, a été utilisé dans le but d'éprouver la voie de passage empruntée après que cette substance ait été offerte à une plante, par application foliaire.

Pour discriminer entre un transport libérien et un déplacement ligneux, nous avons pratiqué sur des pieds de Pelargonium des annélations de 1,5 cm détruisant la continuité libérienne. Chaque plante a été choisie de telle sorte qu'elle présente au moins deux bourgeons latéraux inférieurs à la

feuille réceptrice (R), suffisamment éloignés pour que la décortication annulaire soit possible entre les deux comme le montre la figure suivante. Chaque annélation a été ensuite enduite de vaseline dans le but d'éviter toute dessiccation locale.

Chaque pied a reçu, à la partie supérieure du limbe, une quantité limitée (0,23 ml) de solution d'A. T. A. à 5 % de façon à ne pas modifier l'état hydrique de la feuille.

Les résultats obtenus, relevés huit jours après l'apport, permettent de dire que tous les bourgeons situés au-dessus de l'annélation sont chloro-




tiques. En dessous de l'annélation il y a arrêt du transport (47 cas sur 48). Les témoins non annelés ont montré un transport général de l'A. T. A. dans toutes les parties de la plante. La circulation libérienne apparaît donc clairement. La mesure des distances $RB_3$ permet d'éliminer la critique d'une diminution de l'efficacité proportionnelle à l'éloignement du point d'apport puisque les distances moyennes $RB_3$ étaient respectivement de 10 cm pour les plantes annelées et de 12 cm pour les témoins. Ceci peut d'ailleurs se confirmer si l'on sait que sur dix pieds de la série annelée la distance $B_1R$ était de 21 cm alors que la longueur moyenne $RB_3$ était de 9 cm.

Nous retiendrons donc, en conclusion, que le transport de l'A. T. A. à partir de la feuille R, est bidirectionnel et simultané, qu'il s'effectue sensiblement à la même vitesse (l'action de l'A. T. A. s'observant simultanément pour les différents bourgeons) et que la voie de transport est localisée au tissu libérien.

Un autre témoin a été fait en répétant l'annélation, mais en modifiant le mode d'apport : la solution à 5 % d'A. T. A. est absorbée par une languette découpée dans la feuille [méthode de Biddulph ([10])]. On n'observe dans ce cas aucun arrêt du transport par l'annélation. Ceci confirme le fait

déjà vu pour le phosphore ([9]) qu'un transport ligneux important a lieu dès que la feuille trempant dans la solution devient une source d'eau pour la plante. Ce transport ligneux, conséquence du mode d'expérimentation, peut évidemment ne pas être un phénomène physiologique naturel.

Ce point de vue permet d'envisager, dans les résultats de Hay et Thimann ([11]) avec le 2.4-DPA apporté par l'intermédiaire d'une languette foliaire trempant dans la solution, que les quantités trouvées dans le bois sont l'expression d'un transfert initial par le bois beaucoup plus que le résultat d'un mouvement latéral.

(*) Séance du 8 février 1960.

([1]) MUZIK et coll., *Bot. Gaz.*, 116, 1954, p. 65.
([2]) BRAGG, *Proc. East Sect. Nat. Weed Committee 9th Meeting*, 94, 1955.
([3]) HAY, *Weeds*, 4, 1956, p. 218.
([4]) JAWORSKI, *Plant Physiol.*, 30, 1955, p. 272.
([5]) CLOR et CRAFTS, *Plant Physiol.*, Suppl. 32, 1957, XIiii.
([6]) WOODFORD et coll., *Ann. Rev. Pl. Physiol.*, 9, 1958, p. 311.
([7]) A. S. CRAFTS, *Plant Physiol.*, 34, 1959, p. 613.
([8]) P. MASSINI, *Acta Bot. Neerl.*, 7, 1958, p. 524.
([9]) M. PENOT, *Rev. Gén. Bot.*, 63, 1956, p. 545.
([10]) O. BIDDULPH, *Amer. J. Bot.*, 28, 1941, p. 348.
([11]) HAY et THIMANN, *Plant Physiol.*, 31, 1956, p. 448.

(*Institut de Botanique de Strasbourg.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Modifications de croissance de* Zinnia elegans *après traitement par l'acide gibberellique.* Note de M. **Antonin Tronchet**, Mme **Josette Tronchet** et M. **Jean-Pierre Perney**, présentée par M. Raoul Combes.

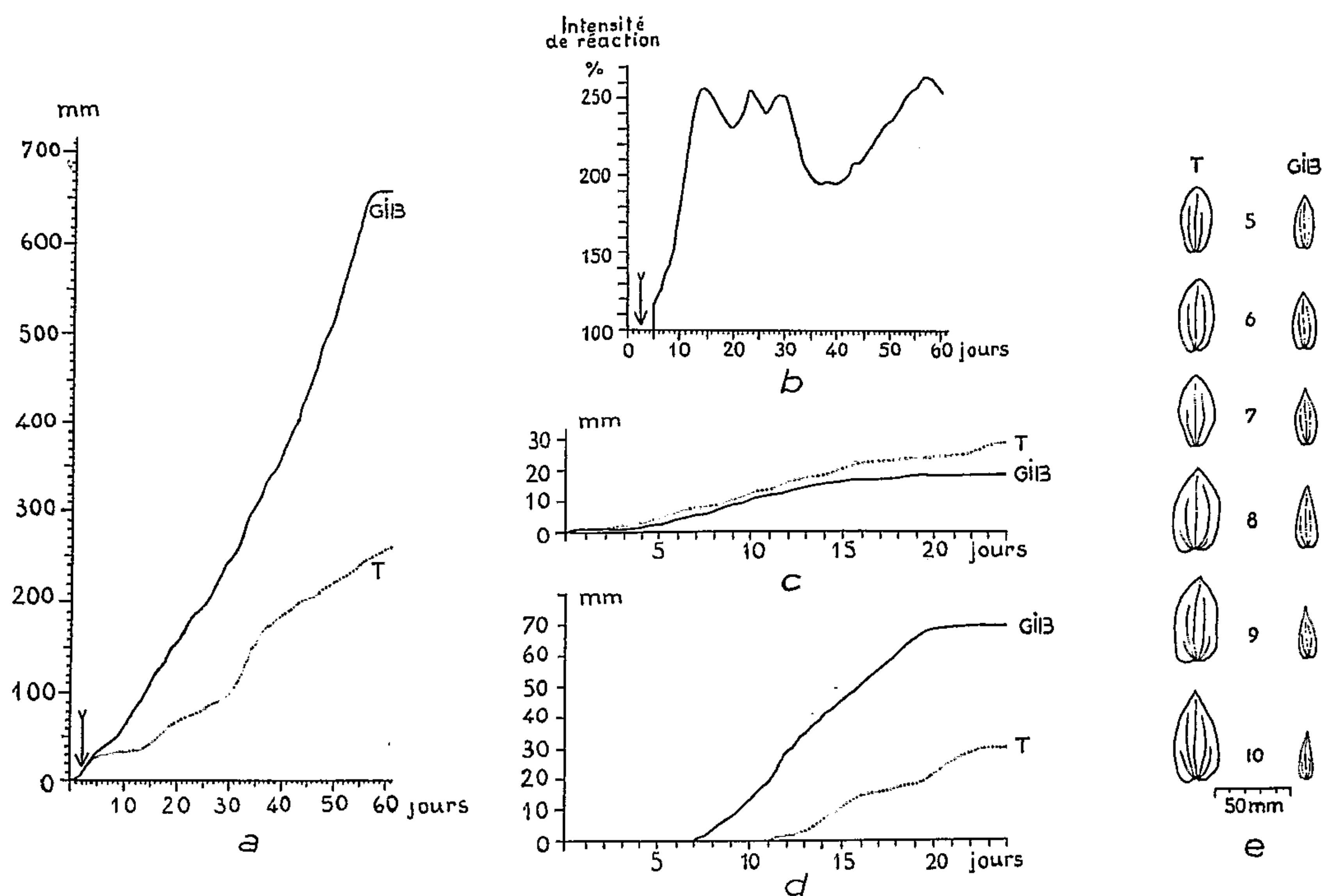
Modifications constatées : intensification considérable de l'allongement de la tige et diminution de son diamètre, élongation anticipée des entrenœuds, réduction des feuilles, retard de la lignification dans les entrenœuds en voie de croissance et doués de mouvements révolutifs.

Nous avons étudié, dans une Note précédente (1), les mouvements révolutifs que manifestent des plants de *Zinnia elegans* Jacq. (var. naine) ayant reçu quotidiennement une goutte de solution d'acide gibbérellique à $200.10^{-6}$ déposée sur la région apicale. Ces plants sont cultivés, ainsi que des sujets témoins, en conditions constantes de température ($24^{\circ} \pm 1^{\circ}$ C) et de lumière (éclairement continu d'environ 2 000 lx par quatre tubes « Phytor »).

Les plants traités montrent un fort allongement de la tige qui excède 650 mm deux mois après le semis (au moment où apparaît le capitule) alors que les témoins ne mesurent que 250 mm environ et n'atteignent même au bout de trois mois (lorsque commence la floraison) que 400 mm en moyenne. Le graphique d'élongation globale de la tige des sujets traités (exemple GIB, *fig. a*) est une courbe sigmoïde à forte pente, ne présentant que de très faibles fluctuations, et dont les deux phases extrêmes sont très réduites. L'élongation est d'emblée très intense dès le 2e ou 3e jour après la première application d'acide gibbérellique (flèche, *fig. a*) et se maintient à un taux très élevé jusque vers le 60e jour où elle cesse brusquement. Les courbes d'élongation globale des tiges témoins (exemple T, *fig. a*) présentent une pente générale beaucoup plus faible due à un allongement beaucoup plus restreint des entrenœuds. Elles montrent, en outre, par suite de fluctuations prononcées de la croissance, une irrégularité très marquée qui les éloigne nettement de la forme sigmoïde typique. Ces fluctuations sont la raison principale des dépressions qui apparaissent dans la courbe de la figure *b* exprimant l'intensité de la réaction au traitement en fonction de l'âge de la plante. L'application journalière d'acide gibbérellique, tout en intensifiant l'élongation de près de 200 à plus de 250 %, paraît aussi la rendre plus régulière.

Un autre effet du traitement réside dans une diminution manifeste du retard de croissance que présente normalement chaque entrenœud par rapport à la paire de feuilles qui le termine supérieurement. L'allongement intercalaire d'un entrenœud quelconque ne démarre que plusieurs jours après que l'élongation des deux feuilles de la paire correspondante a elle-

même commencé. Il ne devient appréciable que lorsque le taux de croissance longitudinale de ces feuilles commence à diminuer. Dans le cas des témoins ce retard atteint 11 jours pour les entrenœuds 1 et 2 (*voir* T, *fig. d*); il en est de même pour des plants qui, dans un but de comparaison, ont été cultivés en serre. Or, on observe un raccourcissement considérable de ce retard dans le cas des plants « gibbérellinisés ». Il se réduit, par exemple, à 5 jours pour le premier entrenœud et à 7 jours




*Zinnia elegans* Jacq. var. *pumila*. Fig. *a* : Courbes d'élongation d'un plant traité (GIB) et d'un témoin (T). Fig. *b* : Taux de croissance d'un plant traité exprimés en pourcentage de ceux d'un plant témoin (la flèche en *a* et en *b* marque le moment du 1er traitement). Fig. *c* et *d* : Courbes d'élongation du 2e entre-nœud (*d*) et d'une feuille correspondante (*c*) pour un plant traité (GIB) et un témoin (T). Fig. *e* : Effets du traitement sur la forme des feuilles (les numéros indiquent l'ordre d'apparition des paires successives de feuilles épicotylées).

pour le deuxième (GIB, *fig. d*). Le taux de croissance longitudinale de chaque entrenœud est, en outre, beaucoup plus élevé pour les sujets traités que pour les témoins (*fig. d*). A l'inverse des entrenœuds, les feuilles ont une croissance plus lente et des dimensions définitives plus réduites chez les sujets traités (GIB, *fig. c*) que chez les témoins (T, *fig. c*). Cette réduction apparaît nettement dans la figure *e* où sont représentées comparativement les feuilles épicotylées des paires 5 à 10 pour un sujet témoin (T) et pour un plant ayant subi le traitement (GIB).

Un autre résultat de l'application d'acide gibbérellique consiste en une

forte réduction du diamètre de la tige et en un retard de la lignification dans les entrenœuds en voie de croissance et de nutation révolutive.

Ces diverses modifications accentuent la ressemblance des tiges de *Zinnia* « gibbérellinisées » avec les tiges normalement volubiles. Une différence importante cependant est le fait que les feuilles, quoique fortement réduites, s'étalent bientôt plus ou moins perpendiculairement à la tige, se distinguant ainsi des feuilles à « précurseur », étroitement appliquées contre l'axe, qui donnent son aspect particulier à la partie nutante ou « flagelle » des tiges volubiles typiques.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 389.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le galactoside des fleurs de Lupin* [Lupinus mutabilis, *Sweet*, *var.* cruckshanskii *Hook*, *hybride* (1)]. Note de M. **Robert Bourdu**, présentée par M. Raoul Combes.

Les fleurs de Lupin renferment un galactoside dont les caractères l'apparentent au mélibiose. Sa présence caractérise une période de la vie de la fleur. Il n'apparaît qu'après la formation des mégaspores et disparaît dès la fécondation du pistil, c'est-à-dire bien avant que ne se synthétisent les galactosides des fruits.

La présence de galactose est fréquente dans les tissus des plantes de la famille des Papilionacées. Rarement à l'état libre, il s'y rencontre sous la forme de molécules osidiques plus ou moins polymérisées. Dans le genre *Lupinus*, en particulier, le raffinose, le stachyose et divers galactanes s'accumulent dans les graines et dans les gousses mûres ou non.

Quand on étudie, comme nous venons de le faire, la nature des glucides contenus dans les inflorescences de Lupin, on décèle la présence d'un gluco-galactoside diholoside. Ce corps peut être une étape dans la voie synthétique qui conduit aux saccharo-galactosides (raffinose, stachyose) dont on connaît l'existence dans les fruits de la plante ou, au contraire, un glucide spécifique et strictement contemporain des fleurs. Dans le premier cas, on pourrait le considérer, soit comme le terme manquant d'une série régulière, soit comme le point de départ de la polymérisation galactosidique qui, des fleurs aux fruits, suivrait un accroissement parallèle à l'évolution morphologique. Il resterait à éclaircir le passage d'un gluco-galactose à un saccharo-galactose, phénomène jusqu'ici considéré comme l'inverse du processus d'hydrolyse et inhabituel dans le métabolisme végétal. Cette hypothèse ne peut être retenue que dans la mesure où le gluco-galactoside demeure dans les fleurs jusqu'à la réalisation des fruits et à la synthèse du raffinose et du stachyose qui s'y trouvent.

Dans le deuxième cas, l'étude attentive de la grappe de Lupin et l'évolution du stock glucidique en fonction de la vie de la fleur doivent nous permettre de voir apparaître, puis disparaître, le galactoside à des moments privilégiés du développement floral. La disparition du galactoside doit être alors indépendante de l'apparition du raffinose et du stachyose dans l'ovaire ou dans le jeune fruit. La recherche de la nature du galactoside et de ses variations va nous imposer le choix entre ces deux hypothèses.

Après épuisement des grappes entières de Lupin par l'alcool éthylique (80°) ou par l'eau, on peut mettre en évidence, dans les extraits purifiés, du fructose, du glucose et du saccharose. L'analyse fait apparaître un quatrième glucide soluble, fortement dextrogyre ($+110^\circ < [\alpha]_D^{20^\circ} < +130^\circ$) et résistant à l'hydrolyse faible par les acides étendus (HCl, 0,05 N, 15 mn à 100°) et à l'invertase. L'étude chromatographique sur papier localise ce corps entre le saccharose et le raffinose. Son $R_f$ dans le mélange :

alcool butylique, acide acétique et eau (4/1/5) est de 0,08; on peut le comparer à celui des divers glucides suivants calculé dans les mêmes conditions : saccharose, 0,15; maltose, 0,11; saccharose-fructose, 0,10; lactose, 0,09; mélibiose, 0,08 et raffinose, 0,05. Enfin l'hydrolyse forte nous le fait apparaître comme constitué de glucose et de galactose en quantités égales. La formation d'acide mucique par oxydation nitrique confirme les renseignements chromatographiques.

Ce galactoside, par conséquent très voisin du mélibiose, s'en rapproche encore par un certain nombre d'autres caractères tels que son pouvoir réducteur (environ 65 % de celui du glucose) et la solubilité, la forme cristalline et le point de fusion de l'osazone qui en dérive (soluble dans l'eau chaude, cristallisable à froid en petits oursins à branches nombreuses, courtes et flexueuses, *p* F 178-180°). Une étude plus complète de la structure de ce corps serait indispensable pour affirmer qu'il s'agit effectivement du mélibiose duquel nous ne pouvons ici que le rapprocher.

| État de la fleur. | Concentrations pour 100 g frais (g). | Concentrations pour 100 g secs (g). | Quantités de galactoside par fleur (μg). | Galactoside pour 100 de sucres solubles. |
|---|---|---|---|---|
| Poids frais : 0,030 g. Longueur : 11 mm. Corolle fermée incolore. Grains de pollen formés début de méïose dans le sac embryonnaire. | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Poids frais : 0,039 g. Longueur : 13 mm. Corolle fermée, coloration très pâle. Mégasporogénèse terminée. | 0,24 ± 0,03 | 1,6 ± 0,3 | 94 ± 11 | 16,2 |
| Poids frais : 0,052 g. Longueur : 17 mm. Corolle fermée, bien colorée. Allongement rapide des étamines. | 0,12 ± 0,02 | 0,9 ± 0,2 | 63 ± 10 | 11,0 |
| Poids frais : 0,075 g. Longueur : 18 mm. Déhiscence des étamines les plus grandes. | 0,19 ± 0,03 | 1,5 ± 0,3 | 142 ± 22 | 16,3 |
| Poids frais : 0,094 g. Longueur : 21 mm. Ouverture de la corolle par le redressement de l'étendard. Nombreux grains de pollen sur le stigmate. | 0,04 ± 0,01 | 0,3 ± 0,1 | 38 ± 9 | 2,0 |
| Poids frais : 0,096 g. Longueur : 25 mm. Les étamines sont sèches. Développement du pistil en gousse. | 0 | 0 | 0 | 0 |

Il ne nous a pas été permis, jusqu'à présent, d'isoler ce glucide en quantité suffisante, ni de le purifier d'une manière satisfaisante, étant donnée sa très faible concentration dans les tissus des fleurs.

De fait, si, au lieu de traiter des grappes entières, on dissèque celles-ci afin d'analyser les fleurs à des stades variables de leur développement, on constate que le galactoside ne se forme qu'après une certaine mise en place des structures florales et disparaît dès l'ouverture de la corolle, c'est-à-dire lors de la déhiscence des anthères et de la pollinisation. En outre, le galactoside ne représente jamais plus de 16 % environ des sucres solubles totaux.

Le tableau ci-dessus indique les concentrations du galactoside et ses quantités absolues contenues dans une fleur considérée à des stades successifs de son développement. Les résultats exprimés ont été calculés à partir de dosages effectués sur 30 à 50 fleurs dans chaque cas.

Ce tableau montre clairement que le galactoside considéré est bien contemporain de la fleur et qu'il ne s'y trouve que durant une courte période de la vie de celle-ci.

(1) On n'a pu nous préciser l'origine génétique de cet hybride et c'est sous cette dénomination que ce Lupin ornemental est commercialisé.

*(Laboratoire de Biologie végétale, S. P. C. N., Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influences stimulatrices capables de s'opposer à une dominance apicale chez* Cicer arietinum *L.* Note de Mme **Éliane Hugon**, présentée par M. Raoul Combes.

La kinétine, l'adénine et des vitamines très diverses sont capables de diminuer l'intensité des corrélations entre bourgeons cotylédonaires chez *Cicer arietinum* L. La stimulation, qui s'oppose à l'inhibition émanant de l'apex dominant, ne peut donc être attribuée à une substance chimique définie et manque totalement de spécificité.

On admet que le degré d'inhibition d'un bourgeon dépend de l'interaction entre deux facteurs (1) : un facteur inhibiteur agissant par présence (auxine ou inhibiteur spécifique) et un facteur stimulateur capable de s'opposer au précédent, mais dont la carence rend l'inhibition plus facile. Dans une publication récente, M. Wickson et K. V. Thimann (2) admettent cette conception et concluent à une spécificité du stimulateur comparable à celle de l'inhibiteur qui, pour eux, ne saurait être que l'auxine. Ils réussissent à lever une inhibition auxinique par des concentrations comparables de kinétine et de gibbérelline, mais, pour des raisons statistiques, concluent que seule la première de ces substances s'oppose physiologiquement à l'inhibition. Cette conception est en opposition avec certains de nos résultats (3). En effet, en cultivant des pois chiches aseptiquement *in vitro* sur un milieu gélosé renfermant de la thiamine à la concentration de 1 mg/l, nous avons réussi à affaiblir très fortement les préséances entre bourgeons : après décapitation de l'épicotyle et ablation des cotylédons, la proportion des plantes à rameaux cotylédonaires subégaux est considérablement augmentée sous l'influence de la thiamine par rapport à des témoins poussant sur un milieu minéral sucré. Par suite, on peut dire que le nombre des cas où une pousse exerce sa dominance sur l'autre est significativement diminué (4). La thiamine aurait donc le même effet que la kinétine dans les expériences de M. Wickson et K. V. Thimann, ce qui conduit à douter de la spécificité du facteur stimulateur.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons recherché en utilisant les mêmes techniques de culture et d'opération que précédemment (3) si d'autres substances étaient capables de s'opposer à l'inhibition exercée par un apex de *Cicer arietinum* L. Nous avons ainsi pu observer que (tableau I) :

1° La kinétine à des concentrations faibles de 0,01 à 0,1 mg/l levait aussi bien que la thiamine la dominance apicale. L'effet observé par K. W. Thimann se retrouve donc chez le Pois chiche et l'on peut souligner qu'il s'exerce non contre une auxine synthétique ajoutée dans le milieu, mais contre la substance naturelle sécrétée par l'apex dominant.

2° Le même effet s'observe aussi avec l'adénine, mais à des concentrations dix fois plus élevées. Ces résultats peuvent être mis en parallèle avec ceux de Skoog et ses collaborateurs qui, avant de découvrir l'effet de la kinétine sur les néoformations de bourgeons, ont montré que l'adénine à des doses plus fortes conduit au même résultat ([5]).

3° De même, des vitamines autres que la thiamine et très différentes de cette dernière par la structure chimique de leur molécule sont capables d'exercer une action semblable. Ce sont : le pantothénate de calcium, l'acide nicotinique, l'acide para-aminobenzoïque dont l'action est très voisine à des doses optimales de 5 à 10 mg/l et la biotine qui agit à des concentrations beaucoup plus faibles, de l'ordre de 0,05 mg/l.

TABLEAU I.

*Substances capables de s'opposer à la dominance apicale chez* Cicer arietinum *L. cultivé* in vitro *à l'obscurité.*

| Milieu de culture. | Nombre de plantules | | Longueur moyenne (mm) des pousses | |
|---|---|---|---|---|
| | cultivées. | à pousses subégales. | dominantes. | dominées. |
| White pur (*) | 20 | 0 | 36,7 | 5,6 |
| White + S (**) | 25 | 6 | 60,5 | 18,0 |
| White + S + biotine 0,05 mg/l | 24 | 11 | 64,4 | 36,6 |
| White + S | 25 | 7 | 50,1 | 17,2 |
| White + S + acide nicotinique 5 mg/l | 22 | 10 | 44,2 | 23,8 |
| White + S | 25 | 6 | 33,8 | 14,5 |
| White + S + pantothénate de Ca 5 mg/l | 40 | 16 | 37,7 | 23,7 |
| White + S | 30 | 7 | 53,9 | 27,8 |
| White + S + acide para-aminobenzoïque 5 mg/l | 33 | 14 | 37,5 | 24,1 |
| White + S + kinétine 0,01 mg/l | 39 | 15 | 44,5 | 28,4 |
| White + S | 30 | 6 | 45,1 | 13,6 |
| White + S + adénine 0,5 mg/l | 35 | 11 | 46,5 | 22,2 |

(*) Le comportement de ces témoins est constant dans toutes les expériences.
(**) S, saccharose 20 g/l.

La concentration optimale de ces substances varie d'ailleurs quelque peu d'une série d'expériences à l'autre par suite vraisemblablement d'une sensibilité différente des plantes. Cette sensibilité est bien connue de tous ceux qui dosent les auxines au moyen de tests faisant intervenir des coléoptiles ou des segments de tiges. Cet ensemble de résultats permet deux conclusions :

*a.* Il est possible de s'opposer à l'action de l'inhibiteur naturel d'un bourgeon dominant de pois chiche en utilisant des substances chimiques très diverses. Il est donc difficile d'admettre une spécificité de cette stimulation.

*b*. Par la suite, il faudra néanmoins rechercher si des substances aussi variées peuvent exercer leur effet par l'intermédiaire d'un facteur commun, donc spécifique, ou s'il suffit d'une stimulation générale du métabolisme quelle qu'en soit l'origine, pour s'opposer à une dominance apicale.

(1) P. Champagnat, *Rev. de Cyt. et Biol. végét.*, 15, 1954, p. 1-51.
(2) M. Wickson et K. V. Thimann, *Physiol. Plantarum* 11, 1958, p. 62.
(3) E. Hugon, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 339-341.
(4) P. Champagnat et M. Dalzon, *Rev. de Cytol. et Biol. végét.*, 19, 1958, p. 373.
(5) F. Skoog et C. Tsui, *Plant Growt Substances*, Univ. Wisconsin Press, Madison, 1151, p. 262; F. Skoog et C. O. Miller, *Symp. of the Soc. Exp. Biol.*, 11, 1956, p. 116.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Croissance de* Rhizopus nigricans *Ehr. et de* Nectria galligena *cultivés avec ou sans auxine et synthèse de quelques acides organiques et aminés.* Note (*) de Mme **Simonne Jerebzoff-Quintin**, transmise par M. Henri Gaussen.

Il a déjà été établi que lorsque l'acide indol-β-acétique provoque l'inhibition de croissance de *N. galligena*, la synthèse de plusieurs acides organiques est fortement diminuée. Chez *Rh. nigricans*, des doses supérieures de ce corps, mais non inhibitrices de la croissance sont sans effet sur la synthèse et la libération de nombreux acides organiques et aminés.

Nous savons que la croissance linéaire (1) et pondérale (2) de *N. galligena* est inhibée par l'acide indol-β-acétique (A. I. A.). Celle de *Rh. nigricans* reste inchangée même en présence de doses plus considérables de ce corps (3) ou d'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (4).

D'autre part, il a été démontré (5) que chaque fois qu'on provoque l'inhibition de croissance de *N. galligena* par A. I. A., la synthèse des acides organiques par ce champignon diminue fortement et de telle sorte qu'avec les techniques employées, plusieurs d'entre eux ne sont plus décelables. Sans présumer des mécanismes mis en cause, il ne sera seulement retenu que l'étroite corrélation entre inhibition de croissance par A. I. A. et blocage plus ou moins poussé de la formation de certains acides organiques dont quelques-uns font partie du cycle tricarboxylique. Mais pour mieux circonscrire la portée exacte des données analytiques déjà réunies, et celles que je me propose de recueillir sur ce sujet, il m'a paru utile de voir ce qui se produit lorsque A. I. A. est fourni à un organisme dont la croissance reste inchangée en présence de doses élevées d'auxine, en l'occurrence *Rh. nigricans*.

*Rh. nigricans* a donc été cultivé sur milieu de Bach non gélosé avec ou sans A. I. A. (50 à 500 mg/l). Lorsque les cultures étaient âgées de 8 jours, les extraits alcooliques des mycéliums, et les filtrats des milieux de culture préalablement stérilisés à 100°, étaient séparés sur colonnes échangeurs d'ions (Dowex 1 et 50). Les éluats recueillis pour chacune des fractions étaient analysés par chromatographie de partage sur papier. Enfin, les poids secs des mycéliums étaient déterminés lors de l'arrêt de l'expérimentation.

Dans le tableau ci-après est consignée la partie des résultats concernant les filaments de *Rh. nigricans* et pour mémoire, ceux se rapportant à *N. galligena.*

Certains des acides organiques trouvés dans les cultures témoins de *Rh. nigricans* sont les mêmes que ceux rencontrés dans les cultures témoins de *N. galligena.* Pour *Rh. nigricans*, beaucoup d'entre eux avaient déjà été signalés (6), (7), (8). Cependant, il nous a été possible d'en déceler

d'autres tels que les acides glutarique, citramalique, glycérique, quinique. Nous voyons aussi qu'à l'opposé de ce qui se passe chez *N. galligena*, l'apport exogène d'A. I. A. n'a pas bloqué chez *Rh. nigricans* les synthèses des acides malique, citrique, fumarique, succinique, lactique et glycolique; en outre, celles des acides glutarique, citramalique, glycérique et quinique que je viens de mentionner chez le deuxième organisme n'ont subi elles aussi, aucun changement.

*Croissance pondérale (moyenne de 10 cultures) et teneur en acides organiques des filaments de* Rh. nigricans (R. N.) *et* N. galligena (N. G.).

| A.I.A. (mg/l). | 0. | | 50. | | 100. | 500. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Organismes... | N.G. | R.N. | N.G. | R.N. | R.N. | R.N. |
| Croissance (% par rapport au témoin)... | 100. | 100. | 36. | 111. | 100,9. | 96,1. |
| Teneur en acides organiques : | | | | | | |
| Malique..... | +++ | ++++ | o traces | ++++ | ++++ | ++++ |
| Citrique..... | +++ | ++++ | o traces | ++++ | ++++ | ++++ |
| Fumarique... | ++ | +++ | o | +++ | +++ | +++ |
| Succinique... | ++ | +++ | o | +++ | +++ | +++ |
| Lactique..... | traces | + | o | + | + | + |
| Glycolique... | traces | + | o | + | + | + |
| Glutarique... | o | ++ | o | ++ | ++ | ++ |
| Citramalique. | o | + | o | + | + | + |
| Glycérique... | o | traces | o | traces | traces | traces |
| Quinique.... | o | traces | o | traces | traces | traces |

De plus, chez *Rh. nigricans*, la teneur en acides organiques des filtrats reste la même qu'il s'agisse de culture ayant poussé avec ou sans A.I.A. Il faut seulement remarquer que pour toutes les séries, les filtrats renferment des quantités supérieures de chacun des acides organiques en question par rapport à celles contenues dans les mycéliums.

Je n'insisterai pas pour le moment sur la synthèse des substances aminées par *Rh. nigricans*. J'indiquerai seulement que le taux des acides glutamique, pipécolique, d'alanine, sérine, glycocolle, thréonine, valine, leucines, lysine, arginine, histidine, β-alanine, proline, tyrosine et des asparagine et glutamine trouvés dans ses filaments et libérés dans le milieu de culture n'est pas modifié par les doses de 50 à 500 mg/l d'A. I. A. Ces résultats sont moins nets dans le cas des acides aspartique et γ-aminobutyrique.

Enfin, contrairement à ce qui a été observé pour les acides organiques, on trouve ici plus de substances aminées dans les filaments que dans les filtrats.

Pour conclure, nous retiendrons de cette étude que :

— *Rh. nigricans* soumis à des doses d'A. I. A. variant entre 50 et 500 mg/l ne subit aucune variation de croissance, ni de modification dans

la synthèse de nombreux acides organiques et de la plupart des acides aminés;

— dans le cas de *N. galligena* les perturbations provoquées par l'A. I. A. dans la synthèse des acides organiques, sont concomitantes de son action inhibitrice sur la croissance; des doses de beaucoup supérieures mais sans action propre sur la croissance de *Rh. nigricans* restent sans effet appréciable sur le déroulement normal des processus de synthèse des mêmes acides organiques. Ceci permet d'attacher davantage d'intérêt à la corrélation déjà établie chez *N. galligena;*

— chez *Rh. nigricans*, est notée, en sus, la présence des acides glutarique, citramalique, glycérique et quinique.

(*) Séance du 8 février 1960.

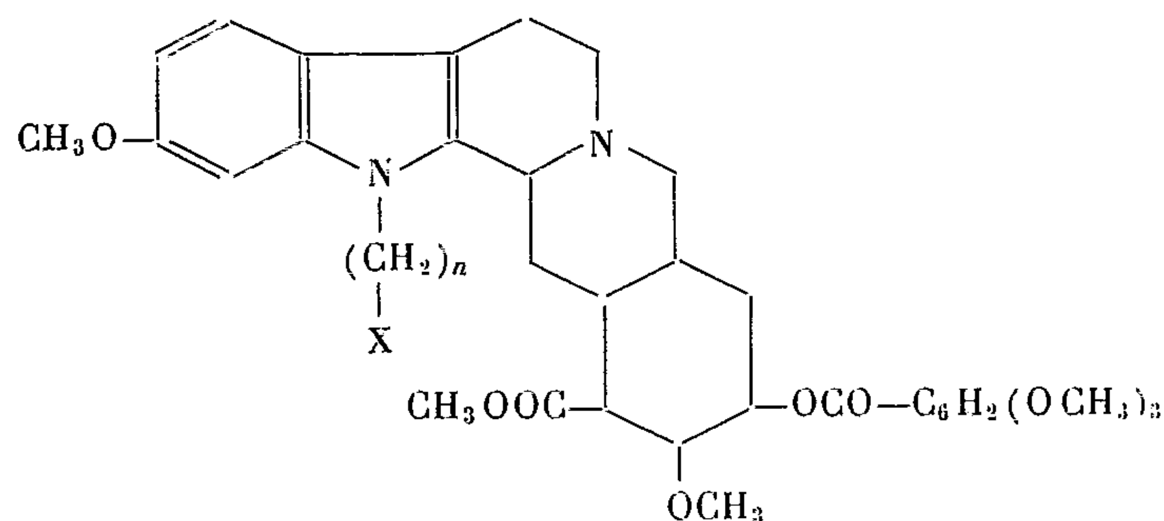
(1) J. Berducou, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 367.
(2) F. Nysterakis, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 124.
(3) K. Umrath, *Protoplasma*, 33, 1939, p. 13-17.
(4) D. Culler, H. Wetser et E. D. Witman, *Food research*, 13, 1948, p. 482-490.
(5) S. Jerebzoff-Quintin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 727.
(6) Barron et Ghiretti, *Biochim. et Biophys.*, 12, 1953, p. 239-240.
(7) Bernauher, *Gärungschemisches Praktikum*, Springer, Berlin, 1939.
(8) Foster et coll., *Proceed. ac. of Sciences*, 35, 1949, p. 663-672 et articles antérieurs.

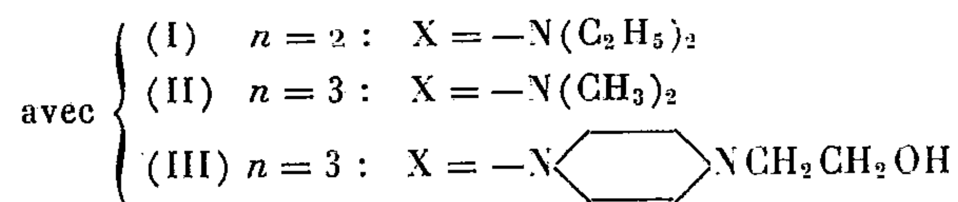
CHIMIE VÉGÉTALE. — *Aminoalcoyl-1 réserpines.* Note (*) de MM. **André Buzas** et **Gilbert Régnier**, présentée par M. René Souèges.

Les auteurs ont synthétisé trois dérivés de la réserpine, substitués sur l'azote indolique par des restes aminoalcoylés. L'un de ces dérivés (I) montre une dissociation des effets hypotenseur et sédatif, ce dernier effet ayant pratiquement disparu.

Depuis quelques années, des tentatives ont été faites en vue de dissocier l'effet dépressif sur le système nerveux central de l'effet hypotenseur de la réserpine, soit en modifiant la structure de l'acide estérifiant la fonction alcool en position 18 ([1]), soit en modifiant la nature et la position du substituant de la réserpine dans le noyau A ([2]), ou en introduisant de nouveaux radicaux dans le noyau C ([3]). En 1954, Huebner ([4]) prépara des dérivés N-alcoylés de la réserpine; le dérivé N-méthylé provoque une inversion des effets de celle-ci.

Il nous sembla donc intéressant de tenter la préparation de dérivés N-alcoylaminoalcoylés de formule générale :




Nous avons employé la méthode suivante : condensation sur la réserpine en solution dans le dioxane d'une base chlorée [diéthylaminochloréthane (IV), diméthylamino-3 chloropropane (V)] ou [(benzyloxyéthyl-4′ pipérazinyl)-3 chloropropane (VI)], en présence d'un agent de condensation alcalin approprié (hydrure de sodium ou naphtylsodium). Les autres agents de condensation alcalins ne conviennent pas, car nous avons constaté qu'ils donnaient des réactions secondaires importantes.

Afin de réduire au minimum la dégradation de la réserpine, nous avons opéré de manière à éviter à chaque instant un excès d'agent alcalin. Ainsi, en employant de l'hydrure de sodium insoluble dans le milieu réactionnel, nous avons obtenu (I) avec un rendement de 65 %. Cependant dans des conditions opératoires identiques et en présence d'iodure de potassium,

le rendement en dérivé (II) est médiocre, par suite de la moindre réactivité de l'atome d'halogène de (V). En opérant avec la base chlorée (VI), en présence de sodium pulvérisé et de naphtalène (naphtylsodium préparé *in situ*), nous avons isolé, non pas le dérivé benzylé attendu, mais le composé (III). Il semble qu'ici, le sodium en suspension fonctionne également comme agent débenzylant, car dans des synthèses analogues réalisées en utilisant du naphtylsodium nous n'avons pas observé de réaction analogue.

*a. Diéthylaminoéthyl-1 réserpine* (I). — Il est préférable d'introduire HNa peu à peu dans le mélange réactionnel et il est nécessaire que le dioxane contienne de 0,05 à 0,1 % d'eau, la condensation ne s'effectuant pas dans un milieu rigoureusement anhydre. Nous avons donc adopté le mode opératoire suivant : Dans une solution de réserpine et de base (IV) (30 %

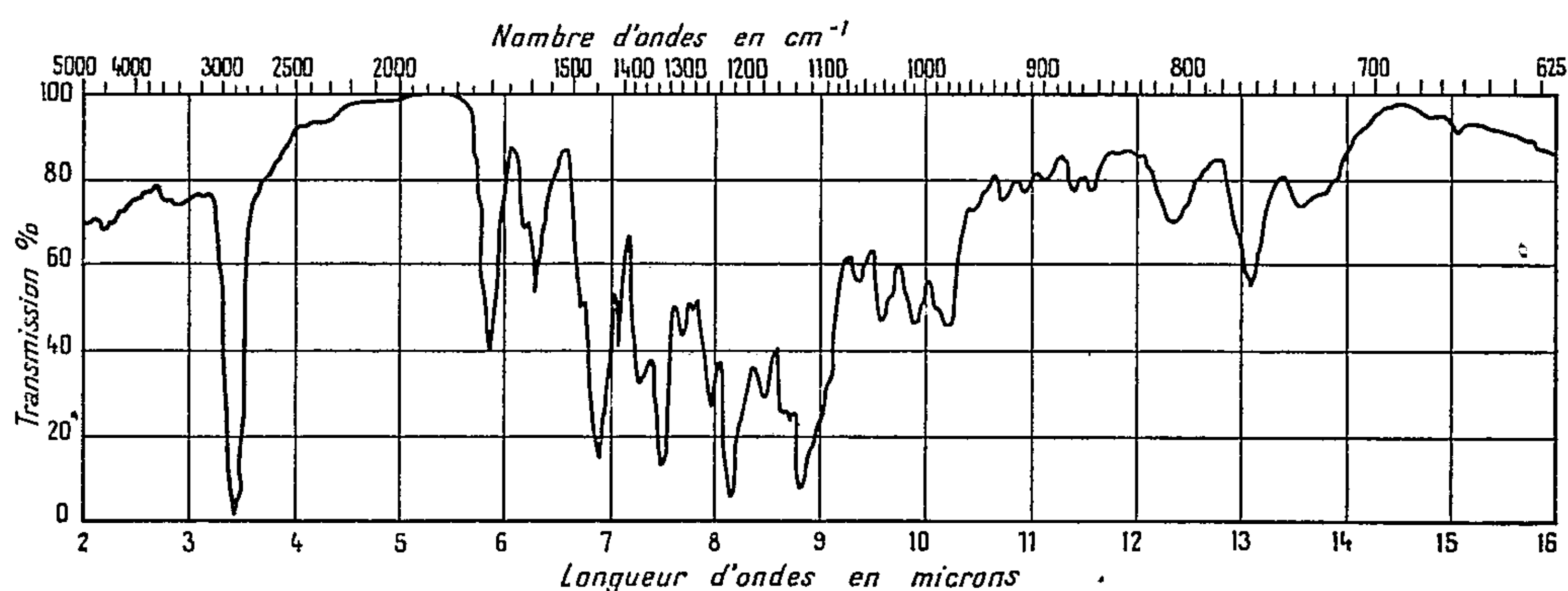



Fig. 1. — Diéthylaminoéthyl-1 réserpine (I) dans Nujol.

d'excès) dans du dioxane à 0,05 % d'eau, on introduit par portions en 1 h, à l'ébullition, un excès équivalent de HNa finement divisé. Après 1 h de chauffage supplémentaire, le mélange est filtré, le solvant évaporé et le résidu est traité à l'éther pour éliminer la réserpine n'ayant pas réagi. Après filtration de l'éther, lavage à l'eau et évaporation de l'éther, on isole le composé (I) sous forme de dipicrate F 232° (acétone-éthanol, 1-1). Rdt 65 %.

La base (I), amorphe, est soluble dans la plupart des solvants organiques usuels, sauf le cyclohexane et l'éther de pétrole; elle est soluble dans les acides dilués.

*Analyse du dipicrate* $C_{51}H_{59}N_9O_{23}$, calculé %, C 52,52; H 5,10; O 31,56; N 10,81; trouvé %, C 52,48; H 5,10; O 31,37; N 10,57.

*Pouvoir rotatoire de la base* $[\alpha]_D^{17}$ — 121° ± 1° ($c = 2$ chloroforme).

*b. (Diméthylamino-3' propyl)-1 réserpine* (II). — Même mode opératoire que précédemment en opérant avec la base (V). Nous avons travaillé en présence de KI et avons porté la durée totale de chauffage à 4 h. Nous avons isolé le composé (II) sous forme de dipicrate F 252° (acétone-éthanol). Rdt 20 %.

La base (II) amorphe a les mêmes solubilités que le composé (I).

*Analyse du dipicrate* $C_{30}H_{37}N_{9}O_{23}$, calculé %, C 52,12; H 4,98; O 31,94; N 10,93; trouvé %, C 52,0; H 5,12; O 31,8; N 11,05.

*Pouvoir rotatoire de la base* (II) $[\alpha]_D^{25}$ — 114° ± 3° (c = 0,52 chloroforme).

*c. [(Hydroxyéthyl-4″ pipérazinyl)-3′ propyl]-1 réserpine* (III). — Une solution de réserpine dans le dioxane anhydre est ajoutée à une suspension de sodium pulvérisé (5 % d'excès) dans le tétrahydrofurane anhydre contenant du naphtalène (6 parties pour 1 partie de sodium). On ajoute ensuite la base (VI) (15 % d'excès) et chauffe 5 h à l'ébullition. On filtre, évapore le solvant et dissout le résidu dans le benzène; après lavage, extractions à l'acide acétique à 5 %, on isole la base brute (III) par neutralisation avec du carbonate de sodium. On purifie par cristallisations du dimaléate $F_{inst}$ 140-145° (éthanol). Rdt 52 %.

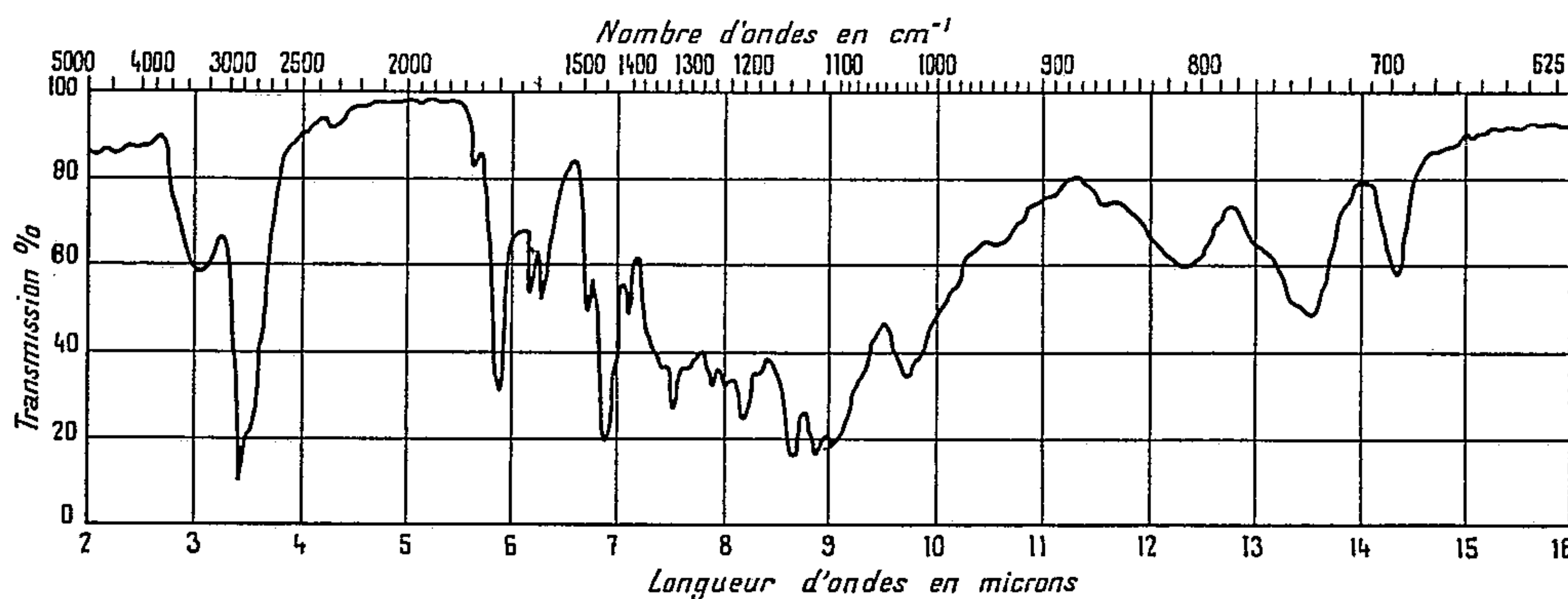



Fig. 2. — [(Hydroxyéthyl-4″ pipérazinyl)-3′ propyl]-1 réserpine (III) dans Nujol.

Contre toute attente, ce composé n'est pas le dérivé benzylé correspondant à la base (VI) mise en œuvre. Sa structure fut confirmée

1° *par l'analyse du dimaléate* $C_{50}H_{66}N_{4}O_{18}$, calculé %, C 59,40; H 6,58; O 28,49; N 5,54; trouvé %, C 59,30; H 6,31; O 28,31; N 5,44;

2° *par le spectre infrarouge de la base* (Nujol).

De ces trois dérivés, seul (I) n'a pas d'effet dépresseur sur le système nerveux central. Par contre, l'effet hypotenseur débute très rapidement contrairement à ce qu'on observe avec la réserpine. Sa durée est du même ordre qu'avec celle-ci.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) R. Lucas, M. Kuehne, N. Geglowski, R. Dziemian et H. Mac Phillamy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1928.

(2) L. Velluz, *Ann. Pharm. fr.*, 17, 1959, p. 15.

(3) L. Velluz, G. Muller et A. Allais, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1746.

(4) C. Huebner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5792.

MICROBIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Interactions entre la simazine et la mycoflore du sol.* Note de M. **Jean Guillemat**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

L'apport dans le sol de doses même élevées de simazine ne trouble pas l'équilibre mycologique du sol. Il existe dans le sol des espèces fongiques capables de dégrader la simazine en utilisant l'azote de cette substance. Cette dégradation est favorisée par l'augmentation dans le milieu de la source carbonée.

Depuis quelques années, les triazines ont fait l'objet de nombreuses recherches sur leur action herbicide ([1]). Parmi les nombreuses substances de ce groupe, la *simazine* (2-chloro-4.6-bis-éthylamine-*s*-triazine) est la plus connue. Elle est déjà utilisée couramment comme herbicide sélectif dans les champs de maïs.

Deux problèmes inquiétaient les chercheurs et les utilisateurs :

1° La simazine se maintenant parfois dans le sol pendant plusieurs mois pouvait-elle détruire ou perturber l'équilibre biologique du sol traité ?

2° La rémanence du produit dans le sol étant variable, selon la nature physicochimique et chimique du sol traité, pouvait-on envisager l'existence de microorganismes capables de dégrader la simazine et les autres triazines en les utilisant dans leur métabolisme ?

Nous avons essayé d'apporter un peu de lumière à ces deux questions.

1° *Équilibre biologique.* — Seule la mycoflore a été étudiée dans notre laboratoire, l'aspect bactériologique ayant été abordé par notre collègue M. Pochon, de l'Institut Pasteur.

Des prélèvements furent effectués, 6 mois après le traitement, sur des parcelles expérimentales ayant reçu 6 kg de simazine à l'hectare. L'analyse mycologique de ce sol ne révéla aucune altération qualitative (nature des espèces) ou quantitative (fréquence de ces espèces).

A la suite de ces premières constatations, plusieurs types de sols furent étudiés en pots. Ces sols furent traités à raison de 6 kg de simazine à l'hectare. Des prélèvements à la sonde effectués quelques jours, 3 semaines, 6 semaines après le traitement, ont montré qu'il n'y avait aucune altération de la mycoflore du sol. Un essai dit « *doses toxiques* » fut entrepris afin de rechercher un « *seuil de nuisibilité* ». Cet essai fut réalisé sur le sol de Bretagne. Les traitements (exprimés en kilogrammes par hectare) furent comparés au témoin : 30, 60, 150 et 300 kg de simazine.

L'analyse de la mycoflore ne révéla encore *aucune modification sérieuse de l'équilibre mycologique du sol traité.*

2° *Souches dégradantes.* — Les constatations agronomiques avaient permis de souligner que les sols siliceux et humifères étaient ceux dont la rémanence était la plus brève. Les sols argileux, au contraire, sont capables d'accuser plus longtemps la rétention de la simazine. Bien entendu,

il y a une explication de nature physique, physicochimique et chimique et des études ont été effectuées pour démontrer ces diverses actions.

Cependant cette rémanence peut être de nature biologique. En d'autres termes : certains sols peuvent-ils posséder et favoriser le développement de microorganismes capables de dégrader la simazine ?

Des terres de sources très variées : terreaux, terres de forêt, terres de jardin, etc. furent examinées en vue de l'isolement de « souches dégradantes ». Deux stades sont à distinguer dans cette étude :

— L'isolement de souches capables de se développer dans un milieu de culture renfermant une dose élevée de simazine (2 ou 5 %);

— La recherche du moyen de dégradation de la molécule de simazine par le champignon retenu (utilisation du carbone ou de l'azote).

L'isolement nous montra qu'à dose forte la simazine est fongicide et que rares sont les espèces capables de se développer sur un milieu riche en simazine. C'est donc un milieu sélectif.

Les souches retenues furent ensuite étudiées sur Czapeck gélosé carencé en C ou en N avec ou sans apport de simazine.

Les constatations suivantes sont à retenir :

1° Pratiquement aucun développement n'était obtenu sur milieu dépourvu de carbone ou d'azote;

2° Le carbone de la simazine est rarement utilisable par les champignons;

3° Les champignons isolés sont capables d'utiliser l'azote de la simazine;

4° Cette utilisation est d'autant plus forte que la source de carbone utilisable est élevée dans le milieu.

Cette dernière constatation est particulièrement intéressante car elle explique le fait que dans les sols riches en matière organique et en humus les souches « dégradantes » peuvent pulluler et utiliser d'autant plus aisément la simazine que la source carbonée de ces sols est plus élevée. Nous voyons là encore une fois l'intérêt du rapport C/N.

Les souches les plus intéressantes sont :

V 1 *Fusarium oxysporum*;
V 3 *Penicillium cyclopium*;
V 16 *Fusarium avenaceum*;
V 28 *Penicillium lanoso-cœruleum*;
E 1 *Cylindrocarpon radicicola*;
A 50 *Stachybotrys* sp.

(1) J. GUILLEMAT et J. MONTEGUT, *Ann. Epiph.*, n° 3, 1956, p. 471-540.

(*Laboratoire de Botanique, École Nationale d'Agriculture de Grignon.*)

ENTOMOLOGIE. — *La coaptation des pièces buccales de quelques Lépidoptères.* Note (*) de Mme **Monique Charlanes** et M. **Robert Gaumont**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La trompe suceuse des papillons est presque exclusivement constituée par les galéas des maxilles démesurément allongées et transformées en un canal d'aspiration. Le fonctionnement de cet appareil buccal ne peut être assuré que par la coalescence étroite des galéas droite et gauche, qui sont creusées sur leur face interne de deux demi-gouttières dont la réunion constitue le canal alimentaire. L'union de ces demi-gouttières, par ailleurs très mobiles, est obtenue à l'aide de deux systèmes de coaptation s'étendant sur toute la longueur de la maxille et situés l'un sur la face dorsale de la gouttière : coaptation antérieure (c. a., *fig.* A), l'autre sur sa face ventrale : coaptation postérieure (c. p., *fig.* A).

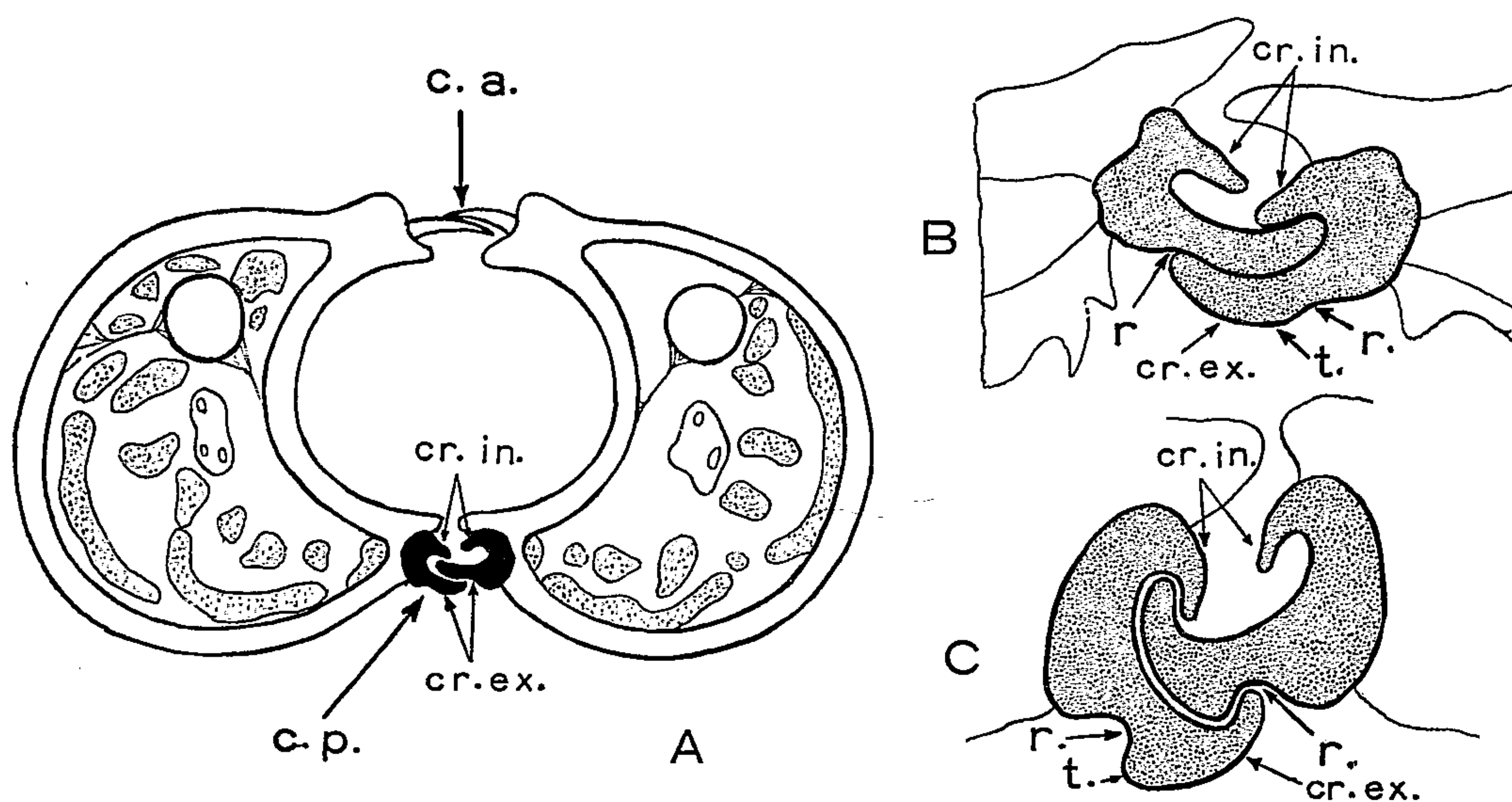
La coaptation antérieure (dorsale) n'offre que peu d'intérêt. Elle se borne généralement à une rangée de longues soies situées sur le bord antérieur de la gouttière maxillaire. Les soies des deux galéas se croisent et assurent ainsi l'étanchéité du canal mais ne semblent pas jouer un rôle important dans l'accrochage des deux maxilles. Dans les cas les plus évolués comme chez *Herse convolvuli* ou chez *Macroglossa stellatarum*, les soies sont aplaties et élargies. A ce moment, la fermeture du canal est assurée non plus par croisement, mais par superposition partielle des organes droit et gauche.

La coaptation postérieure au contraire joue un rôle capital dans le maintien de la coalescence des deux maxilles. D'après nos observations, cette coaptation est toujours formée d'une double rangée de crochets que nous appelons : *crochets internes* (cr. in.) et *crochets externes* (cr. ex.). Ces deux crochets sont toujours fortement sclérifiés et soudés à leur base, mais ils sont plus ou moins différenciés et leur assemblage est plus ou moins perfectionné selon les espèces.

Ainsi dans le cas le plus simple (*Cheimatobie*), le crochet externe est mince, aplati, sans différenciation; il est recourbé au-dessus du crochet interne qui a l'aspect d'une épine orientée obliquement vers l'extrémité apicale de la maxille. L'union des deux maxilles semble assurée surtout par l'enchevêtrement des crochets internes qui s'engrènent les uns dans les autres en alternant.

Dans d'autres cas, au contraire, le crochet externe se creuse dans sa partie extérieure d'une rainure (*r*) au fond de laquelle viendra butter la pointe du crochet externe de l'autre maxille, assurant ainsi une union plus précise des deux organes. Mais l'accrochage des deux pièces est plus ou moins robuste selon les espèces. Ainsi, chez la Vanesse (*fig.* B), la rainure (*r*) est faiblement marquée et les deux appareils semblent pouvoir se dissocier

aisément. Au contraire, chez le Sphinx du liseron (*Herse convolvuli, fig.* C) cette rainure a pris une importance telle qu'elle entraîne l'apparition d'un talon (*t*) très marqué qui transforme toute la partie supérieure de l'appareil en une tête élargie qui épouse très exactement la forme de la cavité interne de l'autre maxille. Dans cette espèce, les deux crochets (interne et externe) sont soudés en un appareil unique extrêmement précis qui permet une coaptation presque parfaite avec l'organe correspondant de l'autre mâchoire.




A, coupe transversale d'une trompe de Piéride;
B, coaptation postérieure de *Vanessa atalanta* (coupe);
C, coaptation postérieure de *Herse convolvuli* (coupe).

Mais dans tous les cas et quelle que soit la précision mécanique du système de coalescence des deux organes, il faut remarquer :

1° que les deux pièces de la coaptation sont toujours symétriques et donc théoriquement interchangeables;

2° qu'une partie seulement du système est fonctionnel. Nous ne pouvons cependant préciser si l'anatomie générale du canal alimentaire (parfois pourvu de bourrelets internes) permet indifféremment les deux modes d'accrochage. Ce problème fera l'objet de publications ultérieures de l'une d'entre nous qui étudiera, en outre, l'évolution de ces systèmes de coaptation chez les différentes espèces de Lépidoptères qu'elle a pu observer.

(*) Séance du 8 février 1960.

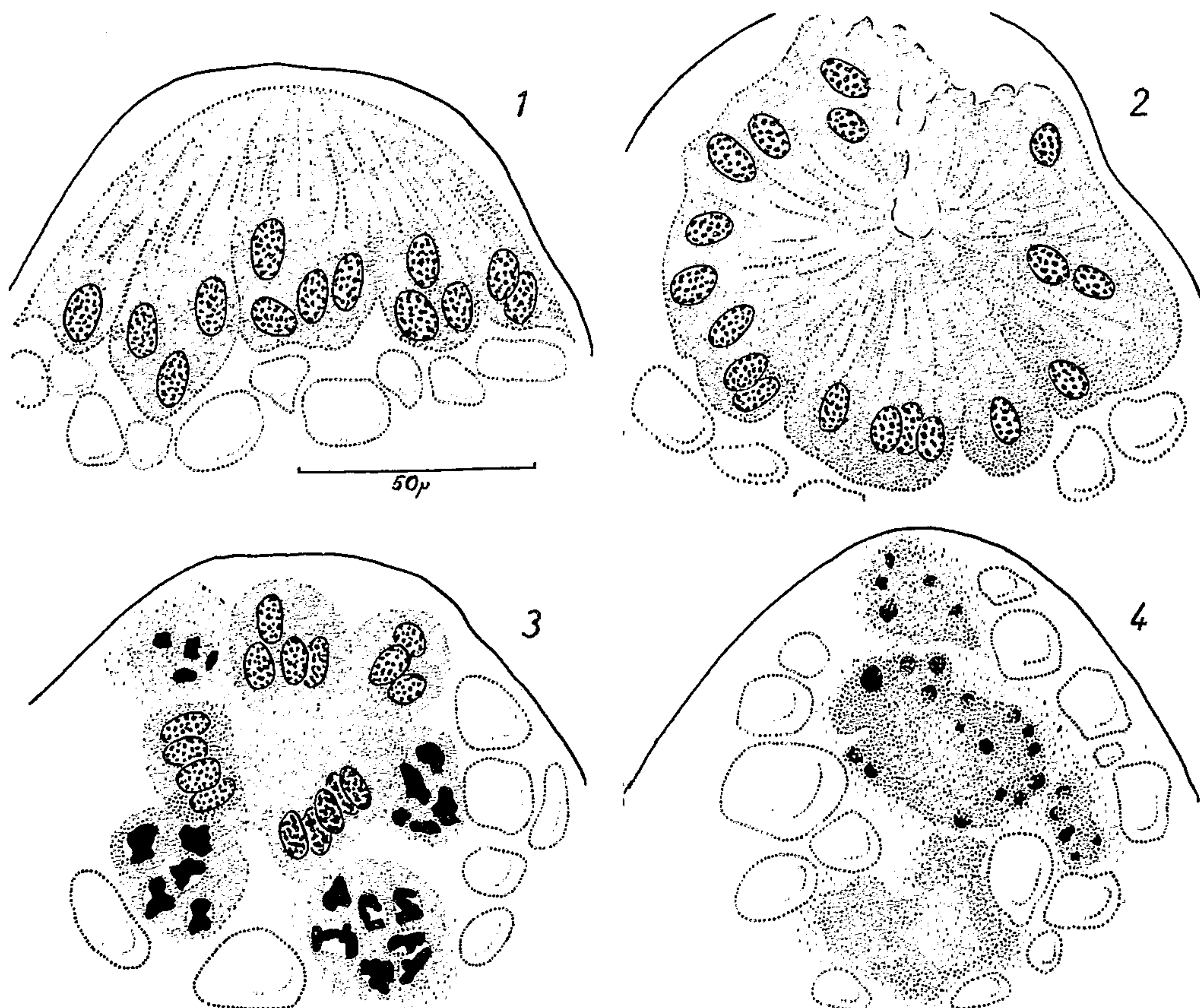
EMBRYOLOGIE. — *Sur l'existence et l'évolution du corps dorsal secondaire dans l'ontogenèse de* Caudothrips buffai *Karny* (Thysanoptera tubulifera). Note (*) de M. **Alexandre Bournier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le développement embryonnaire des Thysanoptères n'a été étudié que par V. N. Oulianine qui a publié, en russe, le résultat de ses recherches (1874). Depuis cette date, seul Reijne (1926) s'est occupé de l'embryologie des Thysanoptères, uniquement pour examiner la formation des pièces buccales. Oulianine s'est borné à observer l'évolution des embryons en profitant de la transparence du chorion des œufs de *Thrips physapus* L. Cette technique, qui paraît actuellement bien rudimentaire, lui a cependant permis de donner les grandes lignes de l'embryologie des Thysanoptères. J'ai pensé qu'il serait intéressant d'appliquer à ce sujet nos méthodes modernes d'investigation, afin de contrôler les résultats obtenus par Oulianine et de préciser de nombreux points de détail. Parmi ceux-ci l'un des plus remarquables est sans doute l'évolution du corps dorsal secondaire.

En fin de diapause, au stade de catatrepsis, l'embryon dont la partie céphalique se trouve proche du pôle postérieur de l'œuf, va opérer un renversement qui amènera celle-ci au pôle antérieur. C'est alors que se produit la fusion de l'amnios et de la séreuse au niveau de la tête. Au cours de la catatrepsis, tandis que la partie céphalique de l'embryon se dirige vers le pôle antérieur, les cellules qui constituaient la séreuse se groupent à ce pôle, formant une véritable calotte. Ce phénomène est très facile à observer par transparence sur des œufs entiers. Il n'avait pas échappé à Oulianine, qui le décrit et l'interprète comme un « épaississement de l'amnios ». Des coupes sagittales, effectuées dans des œufs parvenus à ce stade, montrent (*fig.* 1) que les cellules de la séreuse qui étaient très aplaties se sont rassemblées, juxtaposées et ont acquis une forme grossièrement cylindrique. Leurs noyaux qui étaient lenticulaires deviennent à peu près sphériques et occupent la partie inférieure de la calotte formant un véritable plancher. On a nettement en effet l'impression qu'après la fusion amnios-séreuse au niveau de la partie céphalique et la déchirure des deux enveloppes, c'est une contraction de la séreuse qui provoque la catatrepsis. Les cellules de cette séreuse se rassemblent au pôle antérieur pour donner le corps dorsal secondaire.

La surface plane sur laquelle étaient groupés les noyaux devient de plus en plus concave et ceux-ci se trouvent disposés suivant une sphère (*fig.* 2). Le cytoplasme des cellules devient alors volumineux et l'examen microscopique donne nettement l'impression d'une masse glandulaire dont le centre paraît occupé par des sécrétions. Une ouverture persiste un certain temps, en face du chorion, puis elle s'obture. Le réseau chromatique des noyaux, qui était régulier et d'une densité normale, va s'épaissir et se contracter, tandis que leur volume diminue peu à peu (*fig.* 3). Ce phéno-

mène n'intéresse pas à la fois tous les noyaux du corps dorsal. Ceux-ci paraissent, en effet, groupés par acini. Les noyaux d'un même acinus ont une évolution simultanée ; plus leur dégénérescence s'accentue et plus ils paraissent se détacher de la sphère que constitue le corps dorsal. Enfin, ces noyaux finissent par perdre leur colorabilité à la fuchsine basique et l'ensemble du corps dorsal se dissocie et disparaît dans la masse vitelline (*fig.* 4).




Quel est le rôle de ce corps dorsal secondaire dans le mécanisme de l'ontogenèse ? Il est actuellement difficile de le dire. Deux hypothèses semblent plausibles. On peut le considérer comme une glande dont la sécrétion aurait un effet sur la fermeture dorsale de l'embryon en fin de catatrepsis. Il est aussi possible qu'il ne constitue qu'un processus de destruction de la séreuse dont la contraction — nécessaire au retour de l'embryon dans sa position définitive — a groupé au pôle antérieur la totalité des cellules de cette membrane. Quoiqu'il en soit on peut cependant remarquer que, comme la plupart des autres Paranéoptères, les Thysanoptères ont : 1° un embryon qui, au cours de la blastocinèse, est complètement immergé dans le vitellus ; 2° un corps dorsal secondaire. Ces faits apportent une confirmation supplémentaire à l'opinion la plus communément admise actuellement et selon laquelle les Thysanoptères se situent près des Rhynchotes.

(*) Séance du 8 février 1960.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence du pancréas embryonnaire sur la formation du glycogène hépatique chez le Poulet étudiée par la méthode des parabioses* in vitro. Note de M^me **Françoise Dieterlen-Lièvre**, présentée par M. Robert Courrier.

Du foie embryonnaire de 6 jours explanté en culture organotypique forme du glycogène; s'il est associé à des fragments des lobes dorsal ou ventral du pancréas d'un ambryon de 14 jours, l'accumulation de glycogène n'est pas modifiée. Par contre, la formation de glycogène est inhibée par la présence en culture d'un fragment du lobe splénique du pancréas riche en cellules. A sécrétrices de glucagon.

Les données concernant l'établissement des fonctions hormonales chez l'embryon d'Oiseau sont rares; jusqu'à présent ce phénomène a été étudié à l'aide de critères morphologiques : l'apparition des granulations $\alpha$ et $\beta$ qu'on sait caractéristiques respectivement de l'élaboration de glucagon et d'insuline. La date même de l'apparition de ces granulations est sujette à controverse ([1]), ([2]), ([3]). Seules des méthodes expérimentales sont susceptibles de répondre à la question suivante : les îlots de Langerhans élaborent-ils leurs hormones au cours de la vie embryonnaire ? Nous avons choisi l'explantation du pancréas *in vitro* par la méthode de culture organotypique de Wolff et Haffen ([4]), afin de voir si la sécrétion existe au stade de l'explantation, et si elle se poursuit *in vitro*.

Comme test de l'activité insulaire nous avons pris la réaction d'un autre organe embryonnaire associé au pancréas *in vitro*. En effet, deux organes explantés côte à côte sur un même milieu se soudent intimement et des interactions peuvent avoir lieu; on les favorise en mêlant des fragments des deux organes en une mosaïque. Le foie se présente comme l'organe réacteur idéal puisque les deux hormones pancréatiques ont des effets puissants sur l'accumulation du glycogène : le glucagon provoque la destruction du glycogène, l'insuline en favorise la genèse. Or l'anatomie particulière du pancréas chez le Poulet se prête à la séparation des deux facteurs; le lobe splénique ou « queue » du pancréas est particulièrement riche en cellules A élaboratrices de glucagon; chez l'embryon le tissu exocrine se développe tardivement et la région splénique du pancréas forme un grand massif insulaire A pratiquement pur, facile à reconnaître macroscopiquement. Les deux autres lobes ou « tête » du pancréas sont formés jusqu'à 15 jours de tubules primitifs et d'îlots à cellules B. Nous associons donc à des fragments de foie, soit le lobe splénique entier ou en fragments, soit des fragments des lobes ventral ou dorsal.

1. *Évolution du foie seul en culture.* — Une centaine d'explants de foie seul prélevés sur des embryons de 4 à 8 jours ont été cultivés sur le milieu standard de Wolff et Haffen. Au terme de la culture les explants sont fixés au liquide de Gendre, coupés à 5 $\mu$ et colorés par la technique de

Hotchkiss-Mac Manus. Quel que soit l'âge de l'explantation, du glycogène se forme dans les explants en quantités croissantes dans des délais de culture allant de 24 h à 3 jours. Néanmoins après 4 à 5 jours de culture le glycogène disparaît des explants. Cette fuite du glycogène est assez irrégulière dans les différentes séries expérimentales. Il semble que le phénomène soit plus rapide lorsque les explants sont prélevés à un stade plus âgé. On obtient les résultats les plus réguliers et l'accumulation de glycogène la plus abondante après l'explantation de foie de 6 jours suivie d'une culture de 3 jours. Ce sont donc les temps adoptés pour les associations. Il faut remarquer qu'à 6 jours le foie embryonnaire ne contient pas encore de glycogène.

2. *Comportement des associations.* — Le protocole des associations est le suivant : chaque foie d'embryon de 6 jours donne des fragments qui sont répartis en trois explants; le premier est associé au lobe splénique du pancréas; le deuxième est associé à des fragments de la tête du pancréas; le troisième reste isolé. 30 explants ont été réalisés.

Les résultats exposés ici ne concernent que la mise en évidence d'une sécrétion pancréatique au cours de la vie embryonnaire; le pancréas est explanté à un stade aussi tardif que possible. A partir du 15e jour de l'incubation le parenchyme exocrine commence à se différencier, les premiers grains de zymogène apparaissent. Dès lors les explants s'autolysent. Les fragments pancréatiques ont donc été prélevés sur des embryons de 14 jours.

Les résultats sont extrêmement nets. Dans le foie associé à la tête du pancréas, le glycogène se présente en gouttelettes serrées ou en flaques habituellement distribuées de manière homogène sur toute la surface de l'explant hépatique; aucune différence constante ne peut être mise en évidence entre le foie de ces explants et le foie isolé. Comme il y a fréquemment des variations dans l'accumulation du glycogène dans le foie explanté seul, le foie associé à la tête du pancréas constitue un deuxième témoin. Un contraste intense ressort de la comparaison de ces deux types de témoins avec les fragments hépatiques associés à la queue du pancréas : le parenchyme hépatique est sain, mais entièrement vide de glycogène. On y observe souvent des macrophages qui se colorent faiblement au Hotchkiss-Mac Manus. Cette absence complète de glycogène dans le foie associé au lobe insulaire du pancréas est un phénomène absolument constant. L'inhibition de la formation du glycogène se manifeste dès 24 h de culture et se maintient par la suite.

On peut donc conclure que le pancréas de l'embryon de Poulet, qui se montre capable d'inhiber totalement la formation de glycogène hépatique *in vitro*, contient du glucagon au moment de l'explantation. Les résultats obtenus ne permettent pas d'affirmer que les cellules insulaires continuent à élaborer l'hormone *in vitro*; le produit déjà formé est peut-être seulement

libéré en culture. Jusqu'à présent aucune activité des cellules B n'a pu être mise en évidence. Ces résultats sont en bon accord avec les données anatomiques et physiologiques qui démontrent l'importance du glucagon chez les Oiseaux granivores. La poursuite des explantations *in vitro* nous permettra de mettre en évidence à partir de quel stade embryonnaire les cellules A forment du glucagon.

(1) M. F. VILLAMIL, *Rev. Soc. Argent. Biol.*, 18, 1942, p. 416-429.
(2) F. LIÈVRE, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 46, 1957, p. 61-80.
(3) F. LIÈVRE, *Annales d'Endocrinologie*, 18, 1957, p. 592-597.
(4) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *J. Exp. Zool.*, 119, 1952, p. 381-404.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale, Collège de France, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Étude chronaximétrique et électroglottographique du vibrato de la voix chantée.* Note de M. **Raoul Husson**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La fréquence du vibrato d'un sujet est inversement proportionnelle à la chronaxie de son nerf récurrent. La méthode électroglottographique de Fabre montre que chaque maximum du vibrato d'intensité coïncide avec un raidissement léger des cordes vocales, qui traduit un accroissement du tonus de la musculature glottique.

1. Le vibrato de la voix est une modulation de basse fréquence (de 5 à 8 par seconde) qui apparaît uniquement dans l'émission de voyelles tenues d'une intensité suffisante, et qui atteint à la fois l'intensité et la hauteur. La modulation de l'intensité et celle de la hauteur sont toujours de même fréquence pour un sujet donné, mais, d'après Eugène Roudakov, ne sont pas toujours « en phase ». Leurs amplitudes respectives varient aussi d'un sujet à l'autre.

2. Nous avons étudié ces deux vibratos sur des chanteurs des deux sexes de la Réunion des Théâtres Lyriques Nationaux, dans des conditions physiologiques excluant toute fatigue vocale. La fréquence commune $N_v$ de ces deux vibratos est, dans de telles conditions, inversement proportionnelle à la chronaxie récurrentielle C du sujet, celle-ci étant mesurée, selon la méthode de Christian Chenay [1], [2], au point moteur du muscle sterno-cléido-mastoïdien. Si C est évalué en millisecondes, la fréquence du vibrato s'exprime de façon satisfaisante par la relation

$$N_v = \frac{6{,}25}{10\,C}.$$

Pour un baryton central, de chronaxie récurrentielle égale à 0,100 ms, cette fréquence moyenne est de 6,25. Elle s'élève à 7,80 pour un ténor et s'abaisse à 5,00 pour une basse.

3. La méthode électroglottographique de Philippe Fabre [3], [4] a permis d'étudier avec précision comment se modifie le comportement phonatoire de la glotte en fonction du vibrato d'intensité. Nous avons opéré systématiquement sur la voyelle A, légèrement sombrée, émise sur Si 2 (244) pour les hommes en registre monophasé, et sur Si 3 (448) pour les femmes en registre biphasé.

Il a été mis en évidence que chaque maximum d'intensité coïncide avec une modification du comportement glottique caractérisée par : *a.* une diminution de l'amplitude de l'ouverture glottique; *b.* un allongement de la durée de la phase d'écartement; *c.* une diminution de la durée de la phase de retour à l'accolement; *d.* un allongement de la durée de la phase de contact. Il s'ensuit [5] qu'un maximum d'intensité coïncide avec un raidissement de chaque corde vocale.

Nous en concluons que le vibrato d'intensité est provoqué par une modulation de basse fréquence des rythmes de contraction *du* ou *de l'un des* systèmes de fibrilles musculaires assurant le tonus d'accolement des cordes vocales en position phonatoire soutenue.

4. Cette constatation expérimentale ne peut manquer d'être rapprochée des suivantes : *a.* L'électromyographie des cordes vocales *in vivo* pendant la phonation a révélé à certains auteurs, dont Faaborg-Andersen ([6]), l'existence d'une composante tonique de l'ordre de 30 c/s en moyenne. *b.* Pratiquée par Portmann et ses collaborateurs ([7]), la même méthode (mais très différemment appliquée) a montré l'existence d'une composante clonique homorythmique à la fréquence de la voix, susceptible d'atteindre 270 à 320 cycles environ ([8]) en premier registre.

Il en résulte que la musculature des cordes vocales présenterait *trois* systèmes de fibres, dont les excitabilités seraient *grosso modo* comme les nombres 45, 5 et 1, valeurs qui coïncident remarquablement avec les résultats de Georges Bourguignon ([9]). Le système *rapide* assurerait les ouvertures rythmées de la glotte, c'est-à-dire la fixation de la hauteur de la voix. Le système *intermédiaire* assurerait le tonus des accolements glottiques ordinaires. Le système *lent* renforcerait le précédent dans les accolements fermes et soutenus, en lui imposant la composante de basse fréquence qui provoque le vibrato d'intensité.

5. Le vibrato de fréquence, dont l'amplitude dépasse rarement 6 % de la fréquence porteuse, échappe aux investigations stroboscopiques et électrographiques.

Relativement à sa genèse, nous formulerons l'hypothèse suivante : l'accélération légère de la fréquence proviendrait d'une réduction légère du temps de latence normal séparant, d'une part, l'arrivée d'un influx moteur à la plaque motrice musculaire, et, d'autre part, le départ de la contraction de la fibre musculaire. Cette réduction pourrait provenir d'une modification appropriée des processus enzymatiques à la jonction nerf-muscle. Cette modification des processus enzymatiques pourrait elle-même être réglée par l'arrivée d'influx neuro-végétatifs de basse fréquence, ce qui pourrait expliquer l'identité de fréquence des deux vibratos.

6. L'intervention d'un contrôle par « feed-back » auditif en vue d'expliquer le vibrato, invoquée récemment ([10]), ne paraît pas conciliable avec le fait que, sous assourdissement, le vibrato apparaît identiquement, et se trouve même renforcé.

Par contre, le fait que le vibrato se trouve : *a.* supprimé par la cocaïnisation des thyro-aryténoïdiens internes ([11]); *b.* diminué en amplitude déjà par la seule cocaïnisation de la muqueuse pharyngée; *c.* diminué en amplitude par l'emploi pharmacodynamique de drogues tranquillisantes, renforce l'hypothèse exposée ci-dessus d'une genèse neuro-musculaire tonique à participation neuro-végétative et réticulaire.

(1) R. Husson et C. Chenay, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1077.
(2) R. Husson, *Bull. Acad. Nat. Médec.*, nos 1-2, 1955, p. 25.
(3) Ph. Fabre, *Bull. Acad. Nat. Médec.*, nos 3-4, 1957, p. 66.
(4) Ph. Fabre, *Ann. d'Oto-Laryng.*, nos 10-11, 1958, p. 767.
(5) R. Husson, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2034.
(6) K. Faaborg-Andersen, *Acta Physiologica Scandinavica*, 41, Supplementum 140, Copenhague, 1957.
(7) G. Portmann, R. Humbert, J.-L. Robin, P. Laget et J. Vannier, *C. R. Soc. Biol.*, nos 19-20, 1955, p. 1783.
(8) R. Husson, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 325.
(9) G. Bourguignon, *Elektromedizin*, 1, no 3, 1956, p. 57 et 1, no 4, 1956, p. 91.
(10) J. A. Deutsch et J. K. Clarkson, *Nature* (Grande-Bretagne), 183, no 4655, 1959, p. 167.
(11) R. Husson, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 999.

BIOLOGIE. — *Rôle d'un signal acoustique de verrat dans le comportement réactionnel de la truie en œstrus.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Signoret**, **François du Mesnil du Buisson** et **René-Guy Busnel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Parmi les modifications du comportement de la truie pendant l'œstrus, l'élément le plus caractéristique est certainement le réflexe d'immobilisation : une pression exercée sur le dos de l'animal provoque une immobilité complète, la queue relevée, le rein voussé et les oreilles dressées de façon particulière; si l'observateur s'asseoit sur le dos de la truie, ou la pousse en avant, non seulement elle ne se dérobe pas, mais elle résiste activement à cette poussée. Cette réaction, bien connue des éleveurs, est un signe certain de l'œstrus.

Cependant, chez un grand nombre de truies, reconnues en chaleur par le verrat, cette réaction ne peut être obtenue comme le montre l'expérience suivante.

On a utilisé de jeunes truies, de race Large White, pesant environ 120 kg, n'ayant jamais porté et dont les chaleurs sont détectées matin et soir par un verrat boute-en-train. Elles ont été éprouvées suivant la méthode décrite plus haut, soit dans leur case, au milieu d'autres femelles (1er essai), soit isolées (2e essai).

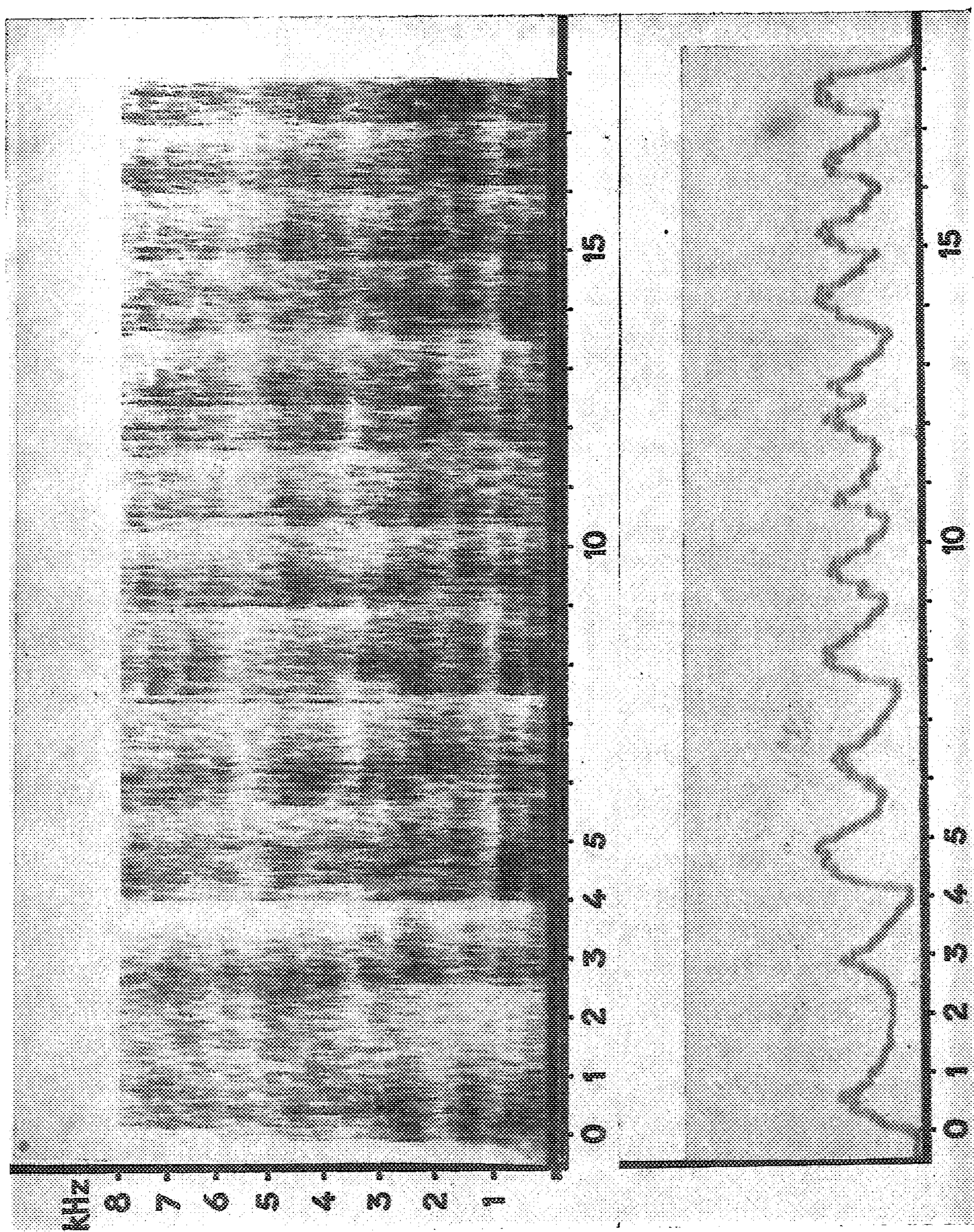
Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous :

| Conditions de l'essai. | Nombre total d'animaux d'expérience. | Nombre de truies présentant la réaction. | % des résultats positifs. |
|---|---|---|---|
| 1° Truies éprouvées en présence d'autres femelles........... | 418 | 175 | 42,68 (*) |
| 2° Truies éprouvées isolées...... | 148 | 68 | 45,94 (*) |
| 3° Truies éprouvées isolées pendant l'émission de cris de verrat... | 159 | 139 | 71,28 |

(*) Différence non significative ($X^2 = 0,467$, 1 degré de liberté pour $P = 0,05$, $X^2 = 3,84$).

Ainsi, moins de 50 % des truies réagissent dans ces conditions; cependant la présence du verrat entraîne toujours l'immobilité de la truie en chaleur : il existe donc des stimulus émis par le verrat et déclenchant l'apparition du réflexe d'immobilité. Or, en présence d'une femelle en œstrus, principalement lorsque celle-ci se dérobe ou qu'il ne peut l'atteindre, le verrat émet une série de grognements caractéristiques, ayant valeur de « chant de cour ». Il est constitué de sons brefs, de basse fréquence se succédant sur un rythme rapide et régulier (6 à 8 par seconde) d'une intensité de 85 à 95 dB à 1 m; des séquences de 2 à 15 ou 20 sons sont séparés par quelques grognements lorsque l'animal reprend son souffle.

L'enregistrement magnétique de ce signal a été diffusé par haut-parleur


kHz
8
7
6
5
4
3
2
1
0
1
2
3
4
5
10
15
0
1
2
3
4
5
10
15

EXPLICATION DE LA FIGURE.

*En haut* : Sonogramme du signal sonore de verrat correspondant au « chant de cour ». En abscisse : le temps en 0,1 s; en ordonnée : fréquence en kilohertz.

*En bas* : En ordonnée : variations des niveaux sonores en fonction du temps (abscisse) permettant la mesure du rythme du même signal.

à des truies placées dans les mêmes conditions que lors du deuxième essai; les résultats sont inclus dans le tableau (3e essai). Par comparaison avec ceux obtenus au cours du deuxième essai sans émission sonore, la différence est hautement significative ($X^2 = 23,75$ pour 1 degré de liberté $P = 0,01$, $X^2 = 6,64$).

Donc, si l'immobilité de l'animal en œstrus peut être obtenue par le stimulus kinesthésique seul, le signal sonore émis par le mâle — qui déclenche parfois une phonotaxie positive — entraîne une facilitation du déclenchement de ce réflexe. Celui-ci n'est probablement que l'inhibition de la réaction habituelle de fuite.

Ainsi le signal sonore du verrat permet d'augmenter de 25 % environ la proportion de truies réagissant au test d'immobilité pendant l'œstrus. Il est vraisemblable que, dans ce comportement, d'autres signaux soient également efficaces puisque le quart des animaux en œstrus n'a pas réagi au seul signal acoustique.

(*) Séance du 8 février 1960.

(*Station de Recherches de Physiologie animale et Laboratoire de Physiologie acoustique, I. N. R. A., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — « *Fertilisines* » *et fécondation* in vitro *de l'œuf de lapine.* Note (*) de MM. **Charles Thibault** et **Louis Dauzier** [1], présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Au cours des recherches que nous avons poursuivies sur la fécondation *in vitro* de l'œuf des Mammifères nous n'avons jamais obtenu qu'un faible pourcentage moyen de fécondation et des variations importantes des résultats d'une expérience à une autre [Dauzier et Thibault ([2])]. L'essai I du tableau confirme cette conclusion et précise les valeurs obtenues pour les expériences témoins de celles que nous allons rapporter.

L'étude en coupe sériées, de tous les œufs, nous montrait également qu'en dépit du dépôt au voisinage des ovocytes, dans les tubes de culture, d'un nombre considérablement plus élevé de spermatozoïdes qu'il n'en arrive naturellement dans les trompes, on n'en trouvait que très peu contre ou dans la membrane pellucide et l'on n'observait pratiquement jamais de spermatozoïde surnuméraire dans l'espace périvitellin.

Or, dans la fécondation naturelle, les moyennes, obtenues à partir de 107 œufs examinés dans des délais comparables c'est-à-dire 3 à 6 h après la fécondation, s'élèvent respectivement à 9 et 12 spermatozoïdes (essai II).

Par ailleurs, nous avions observé une proportion plus importante de fécondation si l'on inséminait des ovocytes, préalablement mis en culture depuis quelques minutes, plutôt que des ovocytes placés très rapidement, après perfusion, au contact des spermatozoïdes déjà introduits dans le tube de culture [Dauzier et Thibault, 1956 ([3])].

Plus récemment nous avions également constaté que la proportion d'œufs fécondés s'élevait encore si l'on conservait les ovocytes *in vitro* dans le liquide de Locke, pendant 2 à 4 h, avant de les inséminer (essai III).

Il en était de même pour les ovocytes prélevés seulement 4 à 5 h après l'ovulation (essai IV).

Ceci nous a conduit à penser que l'ovocyte pouvait émettre une substance analogue à une fertilisine qui, sans agglutiner les spermatozoïdes, exercerait sur eux soit un effet de répulsion, soit un effet d'immobilisation.

Pour vérifier cette hypothèse au cours de 39 essais nous avons soumis 150 ovocytes provenant de 27 lapines à des lavages successifs dans du liquide de Locke pendant 2 h, soit dans un verre de montre avec agitation manuelle intermittente, soit par rotation discontinue des tubes contenant ces ovocytes. Après ces lavages, les ovules étaient placés dans les tubes de culture et inséminés dans les conditions habituelles (essai V).

Le tableau montre que 70 % des ovocytes possèdent, 5 à 6 h après l'insémination, des pronuclei; en outre, 8 % ont un ou plusieurs spermatozoïdes présents sous la membrane pellucide sans qu'il n'y ait eu péné-

tration cytoplasmique. Dans les œufs fécondés, on dénombre environ 20 spermatozoïdes sur ou dans la pellucide et 6 sous la pellucide. Enfin notons que nous avons obtenu trois œufs dispermiques ce qui est normal avec des ovocytes âgés de 4 à 6 h au moment de la fécondation mais que nous n'avions jamais obtenu *in vitro* dans les conditions précédentes.

| Essais. | Nombre de Lapines. | Lapines fécondées (%). | Nombre d'ovocytes. | Ovocytes fécondés. Nombre. | Ovocytes fécondés. %. | Ovocytes pénétrés. | Ovocytes pénétrés + fécondés. Nombre. | Ovocytes pénétrés + fécondés. %. | Nombre moyen de spermatozoïdes dans pellucide. | Nombre moyen de spermatozoïdes sous pellucide. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I..... | 132 | 32 | 922 | 121 | 13,1 | 41 | 162 | 17,6 | rares | ≠0 |
| II.... | 17 | 100 | 128 | 115 | 90,0 | 5 | 120 | 94,0 | 9 | 12 |
| III.... | 12 | 75 | 105 | 33 | 32,0 | - | - | - | - | - |
| IV.... | 18 | 55 | 93 | 19 | 20,5 | 8 | 27 | 29,0 | - | - |
| V.... | 27 (39) | 97 | 150 | 104 | 70,0 | 13 | 117 | 78,0 | 20 | 6 |
| VI... | 11 | 73 | 91 | 28 | 30,0 | 11 | 40 | 44,0 | - | - |

Compte tenu de l'élimination nécessaire par l'ovocyte d'une substance spermo-répulsive, pourquoi *in vivo* la fécondation se produit-elle assez rapidement après l'ovulation ? Une expérience semble nous l'indiquer.

A des ovocytes on ajoute non le perfusat des cornes d'une lapine abattue 12 h après accouplement, mais le fluide utérin contenant les spermatozoïdes, prélevé *in vivo* sous anesthésie et placé immédiatement au voisinage des ovocytes. Dans ces conditions, on obtient 30 % d'œufs fécondés (essai VI).

Il existerait donc une substance dans le tractus génital femelle, susceptible de neutraliser la substance spermo-répulsive libérée par l'ovocyte. Cette substance semble disparaître en l'absence d'oxygène.

L'analyse complète de nos expériences sera publiée prochainement ([4]).

(*) Séance du 8 février 1960.

([1]) Avec la collaboration technique de Mmes Gérard et Goussopoulos.

([2]) L. Dauzier et C. Thibault, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2655.

([3]) L. Dauzier et C. Thibault, *IIId Int. Cong. Anim. Reprod.*, Cambridge, 1956.

([4]) L. Dauzier et C. Thibault, *Ann. Biol. Anim. Bioch. Biophys.*, 1, 1960 (sous presse).

(*Station de recherches de Physiologie animale I. N. R. A.,*
*Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *Aspects de la molécule de ferritine et d'apoferritine au microscope électronique.* Note (*) de M. **Marcel Bessis** et Mme **Janine Breton-Gorius**, transmise par M. Albert Policard.

L'examen au microscope électronique par les méthodes d'ombrage au carbone et de « coloration négative », montre un aspect polygonal du contour de la protéine. Les multiples aspects donnés par le complexe ferrugineux, montrent que celui-ci est réparti en six masses, probablement disposées au sommet d'un octaèdre.

En 1954, Farrant [7], examinant au microscope électronique, de la ferritine préparée par voie chimique, observa que le complexe ferrugineux était disposé dans un carré de 55 Å environ de côté. La partie protéique ne se voit pas par les techniques habituellement utilisées; les méthodes d'ombrage au chrome ou à l'or permettent de situer seulement les contours de la molécule. Elles ont montré que le diamètre réel était d'environ 100 Å. D'autres techniques d'apparition récente donnent une bien meilleure résolution et permettent de définir le contour de la molécule.

1. Contour de la molécule. — *a. Coloration négative.* — Elle a été décrite par Brenner et Horne [5]. Elle consiste à pulvériser, sur les grilles porte-objet, les molécules préalablement mises en solution dans un liquide opaque aux électrons (acide phosphotungstique). Cette technique montre bien les molécules protéiques [Valentine [11], Richter [10]]. Toutefois,

Explication des figures.

Fig. 1 (G × 450 000) :

A. Apoferritine dans l'acide phosphotungstique. Dans les deux molécules qui sont encerclées, on peut voir les contours polygonaux de l'apoferritine. Noter en outre, qu'à la place du complexe ferrugineux, on observe une zone grise probablement remplie d'acide phosphotungstique.

B. Mélange apoferritine et ferritine dans l'acide phosphotungstique.

*A gauche*, on distingue très bien, dans la particule encerclée, la forme hexagonale de la molécule. A l'intérieur, les six masses du complexe ferrugineux sont orientées de manière telle qu'elles donnent l'aspect de deux petits bâtonnets (cf. *fig.* 4). Le contact avec l'acide phosphotungstique ayant été très court, les molécules d'apoferritine sont ici visibles sous forme de particules entièrement claires.

*A droite*, le complexe ferrugineux donne un aspect en quatre points (cf. *fig.* 4).

C. *A gauche* et *à droite*, mélange d'apoferritine et de ferritine dans l'éthylène diamine tétracétate de sodium et d'uranyle.

Remarquer la différence d'aspect entre la ferritine avec son corps central noir et l'apoferritine tout à fait claire.

*A gauche*, noter la netteté des contours. Le complexe ferrugineux est visible sous forme de quatre masses noires.

*A droite*, dans la molécule encerclée, le complexe est sous la forme d'une croix (cf. *fig.* 4).

Fig. 2. — Vue d'ensemble d'une préparation de ferritine ombrée dans deux directions opposées par du carbone. (G × 450 000.) On voit bien les contours polygonaux des plages grises entourant chaque molécule de ferritine.

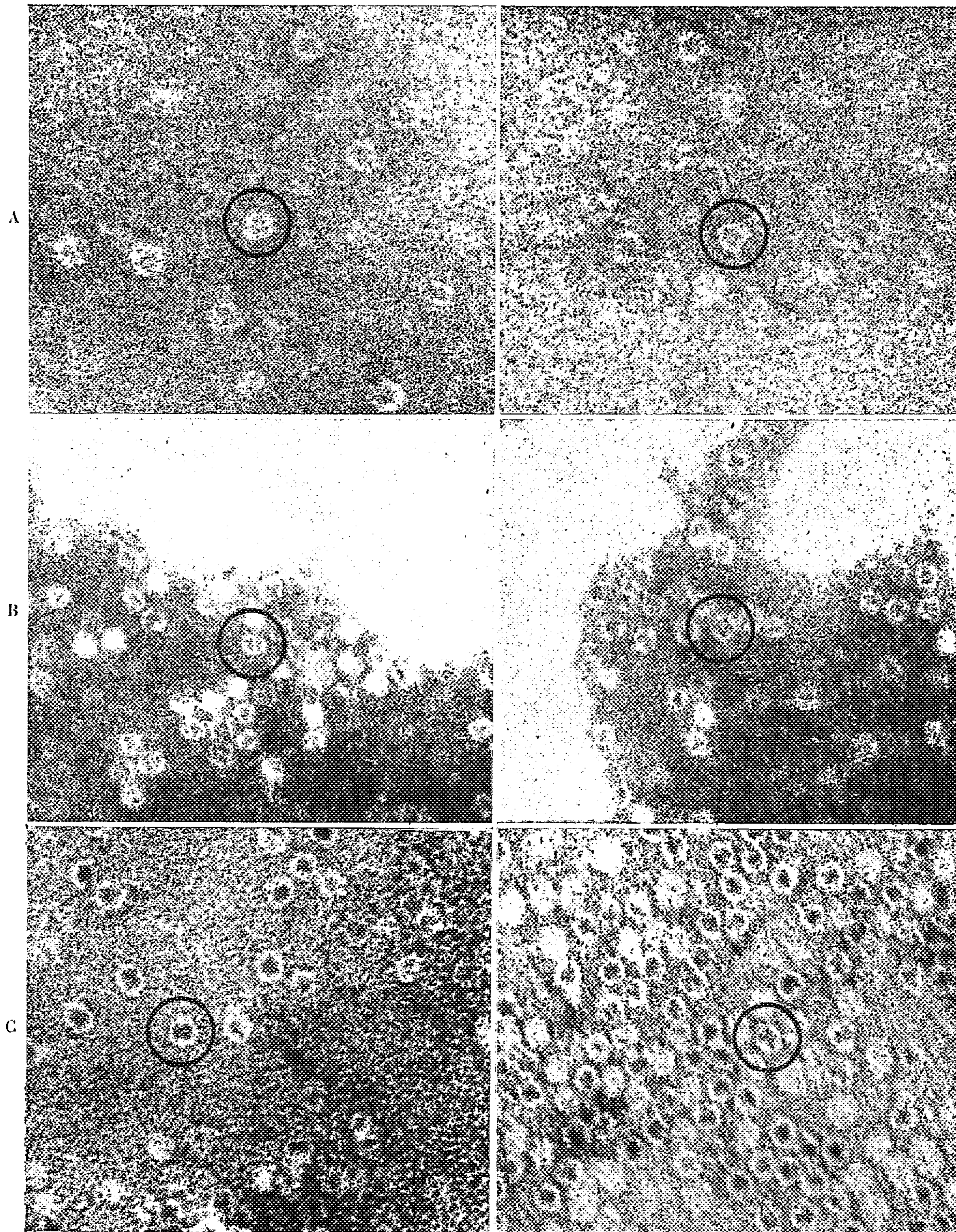



Fig. 1.

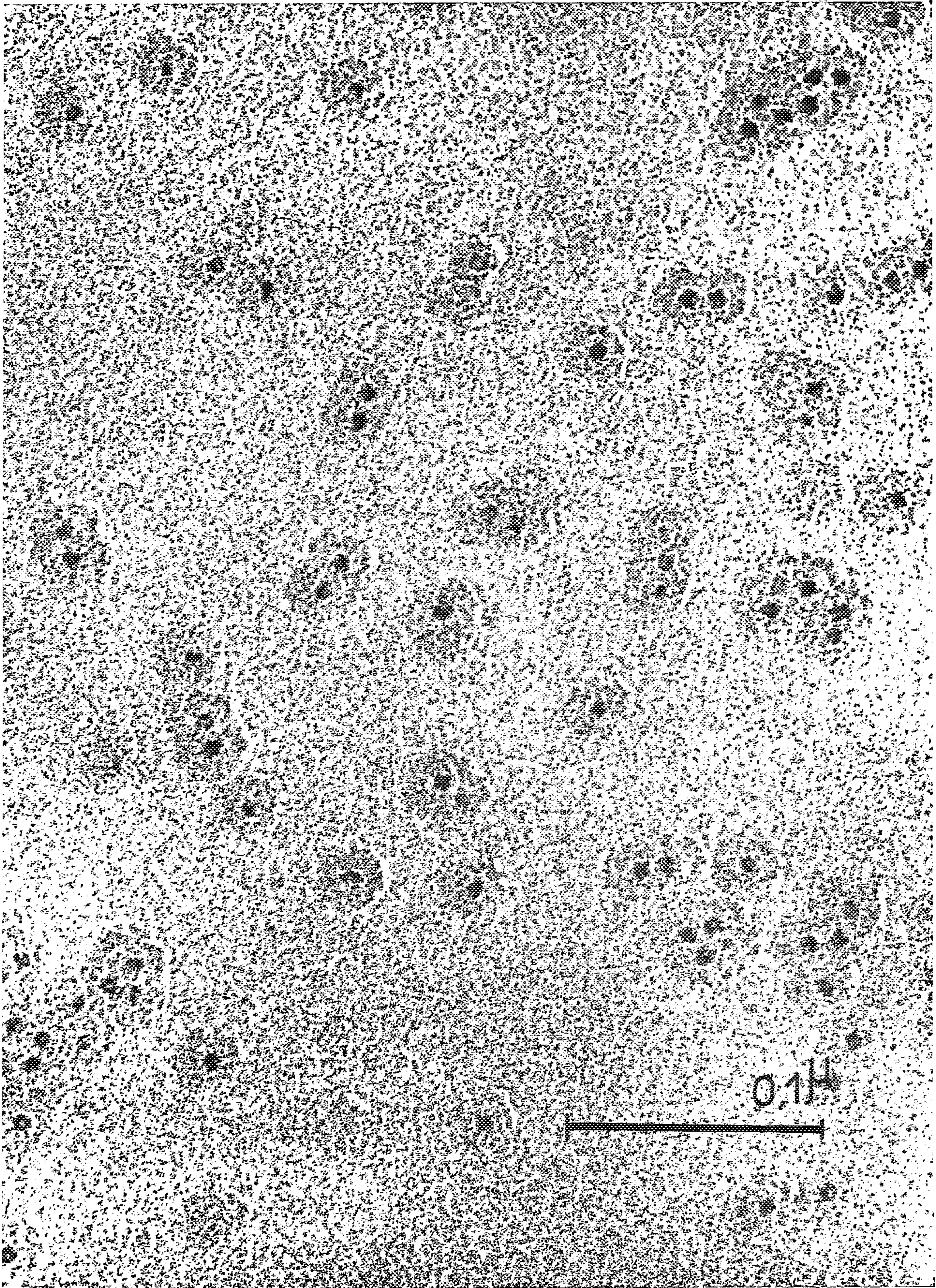



Fig. 2.

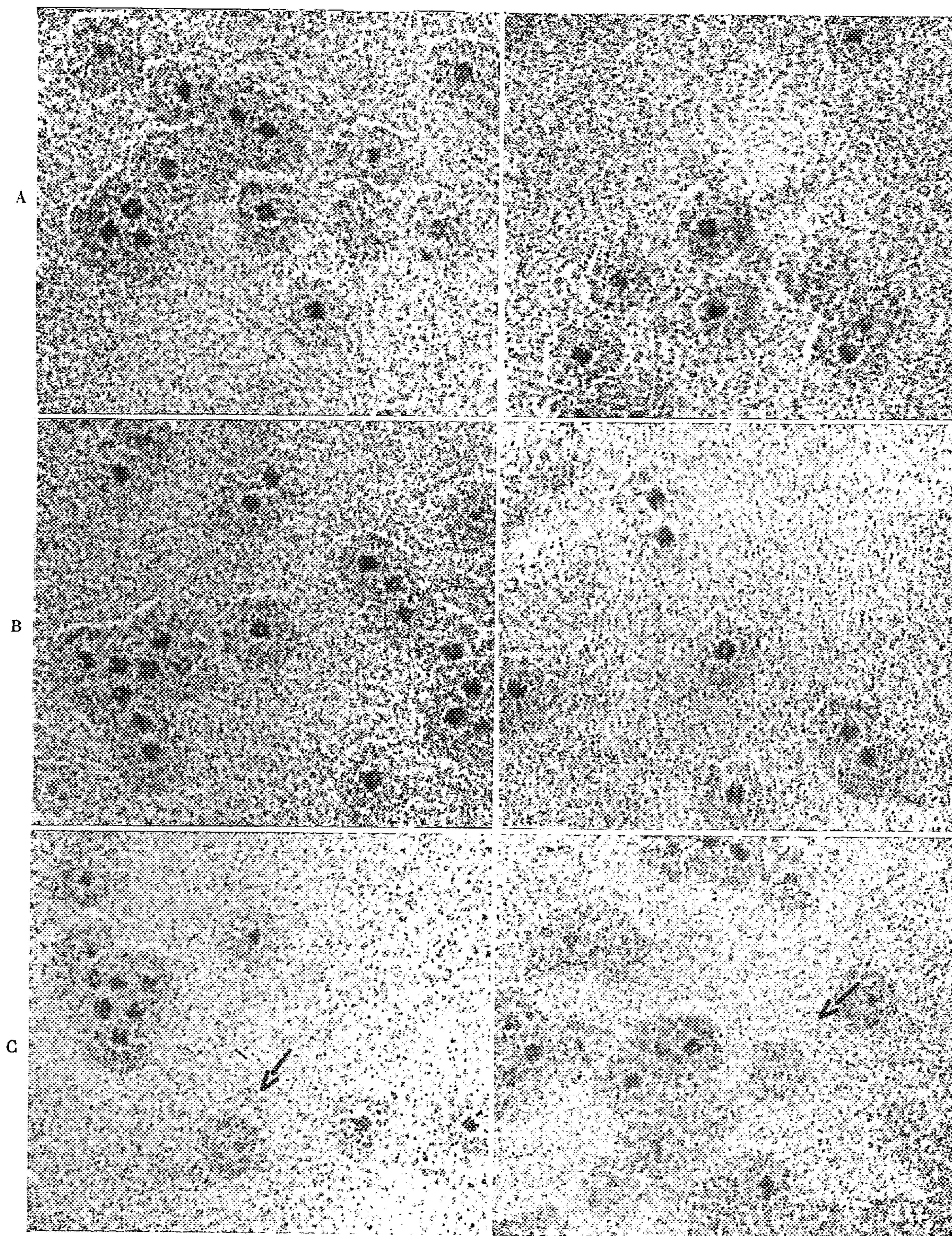



Fig. 3.

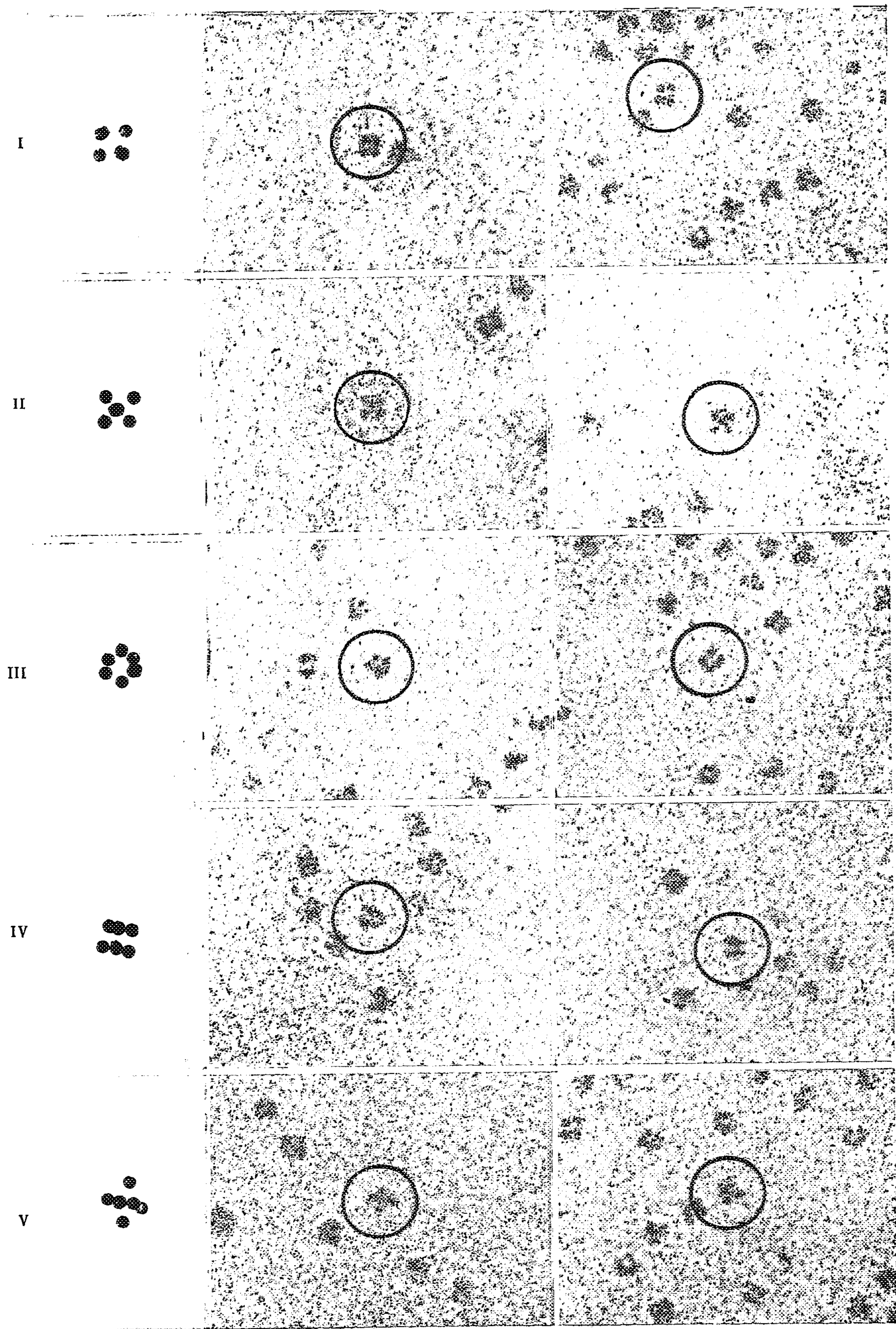



Fig. 4.

Fig. 3. — Molécules de ferritine et d'apoferritine ombrées au carbone (G × 450 000).

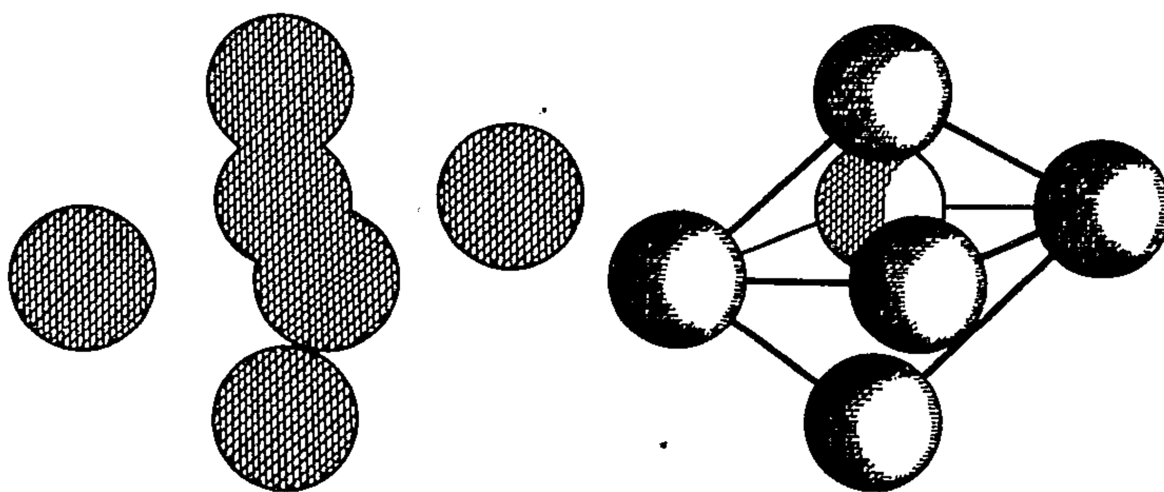
A. Noter *à gauche*, au centre de la figure, une molécule de ferritine où le complexe ferrugineux est disposé en quatre points; autour, une zone claire représentant la protéine; autour de cette dernière, une plage grise nettement délimitée.

B. *A gauche*, le complexe ferrugineux est disposé en 4 points; *à droite*, deux bâtonnets.

C. Les molécules marquées par une flèche représentent de l'apoferritine. On distingue au centre une partie claire représentant la protéine.
*A droite*, dans la figure de droite, une molécule d'apoferritine non complètement saturée en fer.

Fig. 4. — Molécules de ferritine, provenant de coupes de tissus, ou de préparations faites à partir de ferritine isolée par voie chimique, examinées à un grossissement de 800 000. *A gauche*, un modèle en billes de liège conforme au schéma I, photographié dans différentes positions.

même au plus haut pouvoir de résolution du microscope, on ne peut voir de détails situés au-dessous de 15 Å. Grâce à MM. Dervichian et Roy, nous avons pu utiliser à la place d'acide phosphotungstique, le diéthylène tétracétate de sodium et d'uranyle, qui permet d'obtenir un pouvoir de résolution nettement plus élevé (*fig.* 1).



Avec la technique de Brenner et Horne, et, plus souvent, avec le sel d'uranium, on constate que certaines molécules d'apoferritine et de ferritine présentent un contour polygonal. En général, il s'agit d'un hexagone régulier dont le diamètre est de 100 à 110 Å et les côtés de 70 à 80 Å environ. Parfois, le contour paraît pentagonal (*fig.* 1 B et C). Comme l'a fait remarquer Richter, il semble que l'acide phosphotungstique puisse prendre la place du complexe ferrugineux de l'apoferritine (*fig.* 1 A).

*b. Ombrage au carbone.* — On a utilisé la méthode classique de double ombrage (distance des électrodes à l'objet : 16 cm; angle d'ombrage : 20°). Dans certaines molécules, on observe, autour du complexe ferrugineux, une zone claire correspondant à la protéine. Cette zone est doublée par une plage grise, elle-même ombrée, dont le diamètre est d'environ 250 à 300 Å. Dans la plupart des molécules, cette plage grise se voit seule, ses contours sont polygonaux, généralement hexagonaux, parfois pentagonaux, comme dans le cas de la ferritine examinée après coloration négative (*fig.* 2 et 3). L'origine de cette zone périmoléculaire, qui semble reproduire à distance les contours de la molécule, est encore inconnue.

Lorsqu'un mélange de ferritine et d'apoferritine est ombré par cette technique, on observe des taches grises d'aspect polygonal, qui correspondent à des molécules sans complexe ferrugineux (*fig.* 3 C, flèches). On observe parfois des molécules d'apoferritine qui possèdent une fraction seulement du complexe ferrugineux (*fig.* 3 C).

2. Disposition du complexe ferrugineux. — Au cours de nos travaux sur le cycle du fer dans l'organisme [(1) à (4)], nous avons obtenu des photographies à haute résolution (12 Å) d'un très grand nombre de molécules de ferritine. Nous avons constaté, comme Muir [(9), communication personnelle de Miss Fitton-Jackson] que les images observées cadraient avec une disposition du complexe ferrugineux en six points, situés au sommet d'un octaèdre. On observe, en effet, tous les aspects possibles correspondant à l'image d'un octaèdre, vu suivant différentes directions :

1° Si le plan de projection est perpendiculaire à l'axe passant par deux sommets d'un même côté, on voit quatre points disposés au sommet d'un losange (deux points opposés correspondant chacun à une masse de complexe ferrugineux, les deux autres correspondant chacun à la superposition de ces masses).

2° Si le plan de projection est perpendiculaire à l'axe passant par deux sommets opposés, on voit un point central entouré de quatre points disposés au sommet d'un carré (le point central correspond à la superposition de deux masses).

3° Si le plan de projection est parallèle à une face de l'octaèdre, on voit six points disposés en couronne.

4° Si le plan de projection est perpendiculaire à la hauteur d'une de ses faces, on voit deux bâtonnets parallèles. Cette image a été décrite par Easty et Mercer (6). En réalité, chaque bâtonnet correspond à la superposition de trois points.

5° D'autres positions donnent un aspect en croix et en parenthèses.

MM. Schapira et Saddi nous ont préparé ferritine et apoferritine, suivant la technique de Granick (8).

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1846.
(2) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1271.
(3) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *Path. et Biol.*, n° 19, 1957, p. 2373.
(4) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *Blood*, 14, 1959, p. 423.
(5) S. Brenner et R. W. Horne, *Bioch. Bioph. Acta*, 34, 1959, p. 103.
(6) G. C. Easty et E. M. Mercer, *U. Immunology*, 1, 1958, p. 353.
(7) J. L. Farrant, *Bioch. Bioph. Acta*, 13, 1954, p. 569.
(8) S. Granick, *Chem. Rev.*, 38, 1946, p. 379.
(9) A. R. Muir, Communication à l'Anatomical Society (sous presse).
(10) G. W. Richter, *J. Biophysic. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 531.
(11) R. C. Valentine, *Nature*, 184, 1959, p. 1838.

(*École Pratique des Hautes Études et Centre National de Transfusion sanguine.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'acide N-succinyl-l-glutamique chez les bactéries, son influence sur la sporulation de* Bacillus subtilis. Note (*) de M[lle] **Jacqueline Millet** et M[me] **Élizabeth Pineau**, transmise par M. Maurice Lemoigne.

L'acide N-succinyl-*l*-glutamique a été identifié dans diverses bactéries sporogènes; il n'apparaît dans les cellules qu'après l'arrêt de la croissance par suite de l'épuisement du glucose ou de l'aliment azoté. Ajouté à une souche de *Bacillus subtilis* qui sporule mal et en contient très peu, ce composé augmente plus de trois fois le taux de sporulation.

On a signalé, dans une précédente Communication (1), la présence de l'acide N-succinyl-*l*-glutamique dans les cellules de *Bacillus megaterium* en voie de sporulation par épuisement du glucose.

Nous rapportons ici quelques résultats relatifs à l'existence de ce composé dans d'autres microorganismes, aux conditions de sa formation et à son influence sur le taux de sporulation de *Bacillus subtilis*.

1. *L'acide N-succinyl-l-glutamique chez* Bacillus megaterium. — Chez *Bacillus megaterium* en croissance exponentielle, ce composé n'existe qu'à une concentration très faible (inférieure à 1/10 000e par rapport au poids sec microbien). En revanche, dès que la croissance s'arrête et que la phase de sporulation commence, par suite de l'épuisement du glucose ou de l'aliment azoté, l'acide N-succinyl-*l*-glutamique apparaît en concentration appréciable dans la cellule.

Dans le cas de sporulation par épuisement du glucose, la concentration en acide N-succinyl-*l*-glutamique augmente pendant 2 h après l'arrêt de la croissance, atteint jusqu'à 0,8 % du poids sec microbien, diminue et devient pratiquement nulle dans les spores libres.

Dans le cas de sporulation par manque d'azote — soit par épuisement du milieu, soit par mise en suspension des cellules dans le milieu complet dépourvu d'azote — les conditions de formation de l'acide N-succinyl-*l*-glutamique sont les mêmes que dans le cas de la sporulation par épuisement du glucose : apparition immédiate du composé dans les cellules, concentration maximale après 2 à 3 h, diminution ultérieure, disparition pratiquement totale dans les spores libres.

L'apparition de ce composé est donc liée à l'arrêt de la croissance et non à l'absence de glucose.

2. *L'acide N-succinyl-l-glutamique chez d'autres microorganismes.* — Nous avons identifié l'acide N-succinyl-*l*-glutamique chez d'autres bactéries sporogènes, *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, où ce composé apparaît dans les mêmes conditions que chez *Bacillus megaterium*. Nous ne l'avons pas trouvé, même à l'état de traces, chez les microorganismes asporogènes *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiæ*.

3. *Influence de l'acide N-succinyl-l-glutamique sur le taux de sporulation de* Bacillus subtilis. — La souche Marburg de *Bacillus subtilis* [2], cultivée en aérobiose à 30° dans un milieu complexe formé de la solution minérale du milieu de Demain [3] additionnée de 2 g par litre d'extrait de levure et de 1 g par litre de glucose, se développe avec un taux de croissance de 1,2 divisions/h. Quand l'aliment carboné est épuisé, une lyse partielle se produit; 24 h plus tard le taux de sporulation est de l'ordre de 5 %.

Dans cette souche, où le taux de sporulation est faible, la concentration en acide N-succinyl-*l*-glutamique est également faible, elle ne dépasse pas 2/10 000e du poids sec microbien.

Nous nous sommes demandé si l'addition d'acide N-succinyl-*l*-glutamique aux bactéries en voie de sporulation était capable d'augmenter le taux de sporulation. Pratiquement, on cultive les bactéries sur le milieu habituel; quand la croissance est terminée, on ajoute, à des fractions aliquotes de la culture, les composés suivants sous forme de leurs sels de sodium : acide *l*(+)-glutamique et acide succinique séparément et en mélange, acide N-succinyl-*l*-glutamique. Après 24 h d'incubation, on compte, par étalement sur boîtes de Pétri, les cellules et les spores (formes viables après 10 mn de chauffage à 85°). Le tableau rapporte les résultats.

*Influence de divers composés sur le taux de sporulation de* Bacillus subtilis.

| | Taux de sporulation (%). |
|---|---|
| Témoin | $4,7 \pm 0,6$ |
| Acide *l*(+)-glutamique $1.10^{-3}$ M | $2,8 \pm 0,6$ |
| Acide succinique $1.10^{-3}$ M | $5,4 \pm 1,2$ |
| Acide *l*(+)-glutamique $1.10^{-3}$ M + acide succinique $1.10^{-3}$ M | $4,9 \pm 1,2$ |
| Acide N-succinyl-*l*-glutamique $1.10^{-3}$ M | $12,2 \pm 1,7$ |
| Acide N-succinyl-*l*-glutamique $5.10^{-3}$ M | $17,7 \pm 2,1$ |

Alors que les constituants de l'acide N-succinyl-*l*-glutamique n'ont aucune action sur le taux de sporulation, ce composé l'augmente sensiblement.

4. *Conclusion.* — Nous avons trouvé l'acide N-succinyl-*l*-glutamique chez les bactéries sporogènes où nous l'avons recherché; nous ne l'avons pas trouvé chez les asporogènes. Ce composé apparaît seulement lorsque la croissance s'arrête et que la phase de sporulation commence, par suite de l'épuisement du glucose ou de l'aliment azoté.

D'autre part, dans la souche Marburg de *Bacillus subtilis* cultivée sur un milieu où la croissance est excellente, mais le taux de sporulation faible, l'acide N-succinyl-*l*-glutamique existe à une concentration bien inférieure à celle trouvée chez *Bacillus megaterium*, qui possède un taux de sporulation très élevé. L'addition, dans le milieu de culture après l'arrêt de la croissance, de l'acide N-succinyl-*l*-glutamique, qui d'ailleurs pénètre mal dans les cellules, augmente jusqu'à plus de trois fois, selon la concentration, le taux de sporulation. Les constituants de ce composé, ajoutés ensemble ou séparément, n'ont aucune action.

Sans qu'il soit possible de préjuger actuellement du métabolisme de l'acide N-succinyl-*l*-glutamique, tous ces résultats inclinent toutefois à penser que ce composé joue un rôle dans le processus de la sporulation.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) J.-P. Aubert, J. Millet, E. Pineau et G. Milhaud, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1956.

(2) Nous devons cette souche au Docteur P. Schaeffer.

(3) A. L. Demain et J. F. Newkirk, *J. Bact.*, 75, 1958, p. 517.

(*Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Actions inverses sur le calcium sérique de deux types de cristaux de cholestérol et de diverses substances.* Note (*) de M. **Yves Raoul**, M[lles] **Noellie Le Boulch** et **Christiane Marnay**, transmise par M. René Fabre.

La cristallisation du cholestérol et de composés très divers (stéroïdes, sécostéroïdes, aminoacides) peut conduire, suivant le solvant choisi, à des corps régulièrement hyper ou hypocalcémiants. Cette propriété ne disparaît pas après redissolution dans des solvants variés.

Dans un travail antérieur ([1]), nous avons montré que des lots commerciaux de vitamines $D_2$ et $D_3$ présentent sur le Rat parathyroïdectomisé une activité tantôt hypercalcémiante, tantôt hypocalcémiante, d'amplitude équivalente et très importante. Cette tendance se retrouve, à l'intensité près, dans d'autres conditions expérimentales sur l'Homme et sur l'animal. L'activité antirachitique paraissant néanmoins identique pour les deux variétés, nous avons supposé que cette action sur la calcémie pouvait être due à la seule différence notable qui était la forme cristalline. Dans cette hypothèse, le phénomène devait présenter une certaine généralité et nous décrivons ici la préparation de deux types de cristaux de cholestérol et de diverses autres substances, dont la vitamine $D_2$, et examinons leur comportement sur la calcémie.

Le test biologique le plus sensible et le plus rapide consiste à évaluer la variation de calcium sérique du rat mâle parathyroïdectomisé, maintenu à un régime standard ([2]), après injection sous-cutanée de 1 mg de la substance essayée dissoute dans 0,2 ml d'éther et diluée dans 1 ml d'huile d'olive [*loc. cit* ([1])]. La calcémie des animaux ne recevant que le mélange solvant est stable (sur 17 essais, variations en milligrammes de calcium par litre de sérum : extrêmes $-4$ et $+3$; moyenne $-0{,}06 \mp 0{,}44$).

Le cholestérol initial est un échantillon purifié par le dibromure ([3]) et recristallisé dans le mélange chloroforme (1 vol), méthanol (10 vol) (F 147-148°; $[\alpha]_D$ — 38°,1, $CHCl_3$) ou le produit commercial pur de diverses origines. Ces préparations n'ont pratiquement pas d'activité sur le calcium sérique. Au contraire, si l'on dissout l'un ou l'autre de ces échantillons dans l'alcool éthylique à 96° (500 mg pour 50 ml) par chauffage à l'ébullition et refroidissement lent terminé à + 4° C pendant 24 h, on obtient environ 300 mg de cristaux lamellaires (F 148°; $[\alpha]_D$ — 38°,9, $CHCl_3$) fortement hypercalcémiants. La cristallisation dans l'hexane, dans les mêmes conditions, fournit environ 100 mg de cristaux en aiguilles (F 148°; $[\alpha]_D$ — 37°,7, $CHCl_3$) fortement hypocalcémiants (tableau I).

L'hypothèse d'une concentration éventuelle d'impuretés au cours de la cristallisation est en désaccord avec les observations suivantes : 1° la symétrie des activités inverses obtenues; 2° la faible activité des eaux

TABLEAU I.

*Variations du calcium sérique* (mg/l) *de rats parathyroïdectomisés recevant par voie sous-cutanée* 1 mg *de cholestérol diversement recristallisé* (nombre de préparations entre parenthèses).

| Cholestérol... | Initial (11). | | Recristallisé dans l'alcool (10). | | Recristallisé dans l'hexane (10). | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Variations extrêmes... | −7 | +2 | +17 | +24 | −14 | −21 |
| Variations moyennes.. | −2,7 | ±0,69 | +19,3 | ± 0,68 | −18,4 | ± 0,67 |

mères, mais de même sens que celle des cristaux (par exemple + 6 mg de calcium par litre de sérum pour les eaux mères alcooliques et — 5,3 mg de calcium par litre de sérum pour les eaux-mères hexaniques); 3° l'obtention de résultats comparables en utilisant l'acétone ou l'éther au lieu d'alcool et le benzène au lieu d'hexane; 4° l'inversion complète de l'activité des cristaux par deux cristallisations successives dans le solvant de type opposé (— 17,7 mg Ca de calcium par litre de sérum pour les cristaux initialement hypercalcémiants; + 17 mg de calcium par litre de sérum pour les cristaux initialement hypocalcémiants).

La seule dissolution du cholestérol inactif dans l'alcool ou dans l'hexane ne suffit pas à lui donner une activité sur la calcémie (variations respectives de + 2 mg et — 2 mg de calcium par litre de sérum). La dissolution des formes actives, même pendant un temps prolongé dans des solvants de divers types, ne modifie pas l'activité préalablement induite par cristallisation (tableau II).

TABLEAU II.

*Conservation du pouvoir hypercalcémiant ou hypocalcémiant du cholestérol activé après dissolution dans divers solvants* (variation en milligrammes de calcium par litre de sérum).

| Solvant et conditions de dissolution. | Forme hypercalcémiante. | Forme hypocalcémiante. |
|---|---|---|
| Éther (5 ‰, 2 mn à +20°C) | + 23 | — 20 |
| Alcool (10 ‰, 2 mn à +60°C) | - | — 21 |
| Hexane (10 ‰, 2 mn à +40°C) | + 18 | - |
| Éther (1 ‰, 11 jours à +4°C) | + 20 | — 17 |
| Chloroforme (1 ‰, 36 h à +4°C) | + 20 | — 21 |

D'autres stérols, sécostérols et stéroïdes ont été obtenus aussi par cristallisation sous deux formes d'activités inverses : stigmastérol (+ 14 mg et — 15 mg de calcium par litre de sérum); calciférol 2 (+ 14,5 et — 10 mg de calcium par litre de sérum), etc.

Nous avons même examiné le comportement de quelques aminoacides L, D et DL. Ceux-ci sont dissous dans un peu d'eau puis dispersés dans l'huile d'olive et injectés à la dose de 1 mg dans les conditions du test décrit plus haut (tableau III).

TABLEAU III.

*Variations du calcium sérique (mg/l) de rats parathyroïdectomisés recevant par voie sous-cutanée 1 mg d'aminoacide.*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| L-Phényl-alanine.. | + 10 | DL-Phényl-alanine.. | — 2 | D-Phényl-alanine.. | — 13 |
| L-Isoleucine...... | — 11 | DL-Isoleucine...... | — 2 | D-Isoleucine...... | + 10 |

Les résultats, quoique symétriques pour les formes L et D ne suivent pas de règle apparente en ce qui concerne le sens de la variation pour un isomère donné, comme nous l'avons confirmé avec divers autres aminoacides. Ici encore, si l'on fait recristalliser deux fois dans l'alcool la D-phénylalanine et la L-isoleucine, on obtient des formes hypercalcémiantes (respectivement + 11 et + 14 mg de calcium par litre de sérum), sans modification de leur pouvoir rotatoire.

*En conclusion*, la régularité des activités observées sur la calcémie avec des composés aussi variés, mais cristallisés dans certains solvants, met en évidence une caractéristique générale relativement stable, de nature encore indéterminée.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) Y. RAOUL, C. MARNAY, N. LE BOULCH, A. GUERILLOT-VINET et H. GOUNELLE, *Ann. Pharm. Franç.*, 17, 1959, p. 481.

(2) « Ratigène », Société de Chimie organique et biologique, Commentry.

(3) L. DESALBRES, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 1352.

*(Laboratoire de Physiologie, Faculté de Pharmacie, Paris.)*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les galactosides du saccharose des racines de* Cucubalus baccifer (*Caryophyllacées*). *Étude de leur structure.* Note de M. **Jean-Émile Courtois** et M[lle] **Utako Ariyoshi**, présentée par M. René Fabre.

Les racines de *Cucubalus baccifer* (Caryophyllacées), récoltées au printemps, renferment deux séries d'oligosaccharides où une molécule de saccharose est reliée avec une à six molécules de galactose associées en (1 → 6). Ces corps dérivent du lychnose et de l'isolychnose.

Les galactosides du saccharose de la série stachyose-verbascose ont été signalés dans de nombreux végétaux appartenant à des familles variées. Archambault et coll. ([1]), ([2]), ([3]) ont séparé des racines de *Lychnis dioïca* (Caryophyllacées) deux autres séries de galactosides du saccharose. Elles dérivent de deux tétrasaccharides : le lychnose [α-D-galactopyranosyl (1 → 6)-α-D-glucopyranosyl (1 → 2)-β-D-fructofuranosyl (1 → 1)-α-D-galactopyranoside] et l'isolychnose, isomère du précédent, qui n'en diffère que par une liaison (3 → 1) au lieu de (1 → 1) entre fructose et galactose.

Nous avons isolé d'une autre Caryophyllacée le *Cucubalus baccifer*, les mêmes oligosaccharides découverts dans le *Lychnis*; le *Cucubalus* contient une gamme plus étendue de saccharides des deux séries.

Les racines de *Cucubalus*, récoltées au printemps à Paris, sont traitées immédiatement par l'alcool à 70° bouillant en présence de carbonate de calcium. Les oligosaccharides sont purifiés en les insolubilisant par la baryte alcoolique; ils sont ensuite fractionnés par fixation sur une colonne de charbon d'où ils sont élués par l'eau additionnée de quantités croissantes d'éthanol.

Les fractions obtenues sont soumises à de nouveaux fractionnements par chromatographies sur feuilles de papier en développant avec le mélange *n*-butanol, 4; acétate d'éthyle, 3; acide acétique, 2,5; eau, 4 en volume. Les bandes correspondant aux saccharides sont découpées puis extraites par l'eau. Cette séparation sur papier est répétée de deux à quatre fois.

Nous avons obtenu :

A. Du saccharose; du raffinose assez abondant, et une faible quantité de stachyose.

B. Deux trisaccharides non réducteurs associés, qui sont des monogalactosides du saccharose : I où le galactose est relié à la fonction alcool en 3 du fructose; il est identique au corps que nous avons isolé ([4]) après hydrolyse α galactosidasique partielle des oligosaccharides du *Lychnis*.

II qui est son isomère avec liaison (1 → 1) entre fructose et galactose.

Après méthylation, puis hydrolyse, nous avons identifié par chromatographie : des quantités équimoléculaires de tétraméthyl-2.3.4.6 galactose et tétraméthyl-2.3.4.6 glucose provenant de I et II, une proportion moindre de triméthyl-3.4.6 fructose dérivant de II et une quantité plus faible de triméthyl-1.4.6 fructose dérivant de I.

C. Deux tétrasaccharides associés identifiés au lychnose et à l'isolychnose.

D. Quatre fractions correspondant respectivement à des penta-, hexa-, hepta- et octo-saccharides avec des rapports moléculaires galactose/glucose de 3, 4, 5 et 6. Les quantités de glucose et fructose étant équimoléculaires. Chaque fraction contient associés deux isomères dérivant respectivement du lychnose et de l'isolychnose.

Les saccharides des groupes C et D ont la même structure générale.

*a.* L'adjonction d'une molécule supplémentaire de galactose élève le pouvoir rotatoire dextrogyre $[\alpha]_D^{20}$ en solution aqueuse : pentasaccharide, + 161°; hexasaccharide, + 185°,4; heptasaccharide, + 201°; octosaccharide, + 222°. Ceci correspond à l'adjonction de galactose sous forme α.

*b.* La fructosidase de levure ne libère pas de fructose, ce dernier est donc substitué et occupe une position intermédiaire dans la chaîne.

*c.* L'α-galactosidase du Café libère progressivement les molécules d'α-galactose terminales, après passage par les homologues inférieurs, elle aboutit finalement au saccharose.

*d.* Chaque molécule d'aldohexose réduit 2 mol d'acide periodique en libérant 1 mol d'acide formique. Ceci indique que les aldohexoses, non substitués en 2, 3 ou 4, sont associés en (1 → 6).

*e.* Après méthylation complète, puis hydrolyse, tous les corps C et D fournissent : du tétraméthyl-2.3.4.6 galactose, du triméthyl-2.3.4 glucose, du triméthyl-3.4.6 fructose et du triméthyl-1.4.6 fructose. Le triméthyl-2.3.4 galactose est obtenu à partir du pentasaccharide, sa proportion augmente régulièrement jusqu'à l'octosaccharide.

*f.* L'hydrolyse partielle par l'acide sulfurique dilué à 37° rompt la liaison fructofuranosidique et scinde les saccharides en α-galactosido (1 → 6) glucose, d'une part, et un galactosidofructose, d'autre part. Ces galactosides du fructose renferment 1 à 5 mol de galactose et 1 mol de fructose, dont le groupe réducteur est libre.

Les galactosides du saccharose des groupes B, C et D ont donc la structure générale suivante : [α-D-galactopyranosyl (1 → 6)]$^{n}$-α-D-glucopyranosyl (1 → 2)-β-D-fructofuranosyl ($x$ → 1)-[α-D-galactopyranosyl (1 → 6)]$^{n'}$-α-D-galactopyranoside.

$x = 1$ dérivés du lychnose, $x = 3$ dérivés de l'isolychnose, $n = 0$ trisaccharides, $n = 1$ homologues supérieurs, $n' = 0$ tri- et tétrasaccharides, $n' = 1$ à 4 du penta- à l'octosaccharide.

(1) A. Archambault, J.-E. Courtois, A. Wickström et P. Le Dizet, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2875.

(2) A. Wickström, J.-E. Courtois, P. Le Dizet et A. Archambault, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1624.

(3) A. Wickström, J.-E. Courtois, P. Le Dizet et A. Archambault, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1911.

(4) J.-E. Courtois, P. Le Dizet et F. Petek, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 1261.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La teneur maximale et normale du lait en lactose.* Note (*) de M. **Djuro Filipovitch**, transmise par M. Gaston Ramon.

Comme suite à notre Communication précédente ([1]) nous considérons ici uniquement la teneur maximale et normale, du lait normal. La connaissance de la limite maximale de la teneur en sucre du lait ne présente pas un intérêt pratique et théorique, comme c'est le cas de la limite minimale.

Tout d'abord, on sait que dans les recherches concernant les laits pathologiques, la connaissance de la limite maximale manque d'intérêt pratique, car dans tous les cas de sécrétion modifiée pour des raisons pathologiques quelconques, le taux du sucre diminue. Il n'y a jamais d'augmentation. Dans les cas du mouillage du lait, dans l'alimentation insuffisante de femelles laitières et dans tous les cas de mauvais état général et d'entretien, on constate en principe toujours la diminution de la teneur en sucre du lait.

Cependant, il y a des cas où il est indispensable de connaître la limite maximale du taux de sucre du lait. Par exemple, pour corriger le lait mouillé et dans le but de le ramener vers l'état normal au point de vue de sa teneur en lactose, on ajoute à ce lait, du lait en poudre ou bien du petit lait, pour cacher la fraude. Mais il est pratiquement impossible d'effectuer exactement la normalisation du lait sans danger de dépasser le taux de la limite maximale et normale en lactose du lait. Ceci est de grande importance dans tous les cas litigieux.

Ajoutons à tout cela des discordances assez grandes chez les divers auteurs en ce qui concerne la limite maximale de la teneur en lactose du lait. Ainsi Dj. Filipovitch ([2]) trouve comme limite maximale 5,22 % (en chiffres de réfraction : 42,0). Cependant d'après G. Thieulin et R. Vuillaume ([3]) cette limite maximale est de 5,4 % tandis que pour A. Rochaix et A. Tapernoux ([4]) elle est de 5,2 %. Denigès et collaborateurs ([5]) trouve que cette limite est beaucoup plus basse : 5,0 %. Il est très intéressant de constater que G. Roeder ([6]) dans son Ouvrage de 1954, écrit que cette limite maximale est de 5,50 %. M. Klimmer et F. Schönberg ([7]) comme beaucoup d'autres auteurs, se bornent à mentionner seulement le taux moyen de lactose. J. Tucakov ([8]) signale 5,22 % comme chiffre maximal.

Ce court aperçu bibliographique nous montre clairement qu'il nous manque des preuves basées sur les données analytiques de tous les principaux éléments constitutifs du lait normal, jusqu'à la valeur calorifique, pour avoir une idée de ce qui peut contribuer à l'étude des variations de la teneur en lactose du lait et de fixation de sa limite maximale.

Voilà pourquoi nous considérons qu'il est utile d'exposer brièvement la limite maximale de la teneur en lactose du lait « individuel » se rapportant à 8 000 échantillons de lait tout à fait normal, provenant du même nombre

de vaches, dont nous avons parlé dans notre Note précédente. Sur ce nombre, nous avons trouvé 630 échantillons avec 5,22 % de teneur en lactose ou bien en chiffres de réfraction : 42,0, soit 7,8 % du nombre total d'analyses effectuées. Dans notre rapport au Congrès international vétérinaire de Stockholm (²) nous avons constaté que le chiffre de réfraction du lactosérum est parfois augmenté au-dessus de 43,0 ce qui correspond à 5,42 % de la teneur du lait en sucre.

Dans le tableau édité par la firme « Zeisswerk Jena » servant pour le calcul de la densité du lactosérum et du pourcentage du lactose sur la base des chiffres obtenus par la méthode réfractométrique, on trouve comme dernier chiffre de réfraction 42,0 (5,22 % en sucre).

Si l'on fait la comparaison avec la limite minimale de taux en sucre du lait de 4,44 % que nous avons trouvé seulement sur 192 échantillons soit 2,4 % de la totalité d'échantillons analysés, on voit que le chiffre de réfraction de 42,0 est trois fois supérieur au précédent.

Cependant, parmi 8 000 échantillons examinés, nous avons trouvé 580 échantillons du lait qui ont des chiffres de réfraction au-dessus de 42,0 et dans certains cas même dépassent le chiffre de réfraction de 43,0, soit 7,2 % de la totalité d'échantillons du lait examinés.

Il se pose maintenant une question : quel est le chiffre de réfraction, c'est-à-dire quelle est la teneur maximale de ces chiffres trouvés qui peut être adoptée sûrement comme une limite maximale pour le lait normal. Malheureusement nous n'avons pas à l'heure actuelle les arguments scientifiques bien fondés pour expliquer les causes d'apparition des cas de teneur en lactose du lait dans les limites anormalement élevées au-dessus du chiffre de réfraction de 42,0 ou bien le pourcentage correspondant en sucre de 5,22 %. On rencontre ces cas chez les vaches tout à fait saines, en bon état d'entretien et d'alimentation, donnant du lait absolument normal avec tous les principaux éléments constitutifs. Dans certaines fermes, sur plusieurs centaines de vaches on rencontre seulement quelques cas ayant une teneur en lactose du lait dépassant 5,22 % tandis, que dans les autres on en trouve un grand pourcentage et dans certaines étables on ne trouve aucun cas.

Puisque nous avons trouvé 79,7 % échantillons de lait avec le chiffre de réfraction variant de 40,0 à 42,0 correspondant en sucre de 4,81 % à 5,22 %, nous acceptons la limite maximale de 5,22 %.

Jusqu'à ce que des recherches plus approfondies soient effectuées, il nous semble que toutes les variations de pourcentage du lait en sucre au-dessus de 5,22 % doivent être considérées comme anormales.

Tenant compte de notre Communication précédente et des données ici exposées, on peut dire que normalement la teneur du lait en lactose varie de 4,44 % comme minimum à 5,22 % comme maximum, correspondant aux chiffres de réfraction de 38,0 à 42,0.

*Résumé.* — Comme suite à notre Communication précédente concernant la teneur minimale et normale en lactose du lait, nous nous sommes borné ici à exposer les résultats de nos recherches sur la teneur maximale et normale en lactose du lait, prélevé chez des vaches individuellement. Ces résultats montrent que :

1. D'après les divers auteurs, la limite maximale en sucre du lait sans distinction du lait de grand mélange ou individuel, varie de 5,0 à 5,50 %.

2. Selon nos recherches la limite maximale de la teneur en lactose pour les laits normaux et individuels peut être fixée au chiffre de réfraction de 42,0 ou bien exprimé en pourcentage en sucre correspondant à 5,22 %.

3. Pour les mêmes laits, toutes les variations rencontrées au-dessus de cette limite doivent être considérées comme anormales.

4. Pour de tels laits, la teneur en sucre varie normalement de 4,44 % comme minimum à 5,22 % comme maximum, ou bien en chiffres de réfraction de 38,0 à 42,0.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) Dj. Filipovitch, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 973.

(2) Dj. Filipovitch, *C. R. de XVe Congrès International Vétérinaire*, II, Stockholm 1953, p. 1198-1200.

(3) G. Thieulin et R. Vuillaume, *Éléments pratiques d'analyse et d'inspection du lait*, Paris 1947, p. 15.

(4) A. Rochaix et A. Tapernoux, *Le Lait et ses dérivés*, Paris-Lyon, 1948.

(5) Deniges, Chelle et Labat, *Précis de Chimie analytique*, Paris, 1931.

(6) G. Roeder, *Grundzüge der Milchwirtschaft und des Molkereiwesens*, Hamburg-Berlin, 1954, p. 151.

(7) M. Klimmer et F. Schönberg, *Milchkunde*, Berlin, 1939, p. 14.

(8) J. Tucakov, *Ispitivanje namirnica*, Skoplje, 1937, str. 63.

(*Belgrade, Yougoslavie.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Du rôle de l'ion calcium dans le déclenchement de la réaction anaphylactique* in vitro. Note de MM. **Hector Huidobro** et **Guillaume Valette**, présentée par M. René Fabre.

La réaction anaphylactique qui se manifeste lorsqu'un organe provenant d'un animal sensibilisé est mis *in vitro* au contact de l'antigène spécifique, n'apparaît plus quand le milieu est privé de calcium, mais la recalcification du liquide nutritif provoque une contraction de l'organe. L'ion calcium est indispensable pour la libération d'histamine à partir de la combinaison antigène-anticorps.

On sait qu'un organe isolé ne répond pas la plupart du temps à l'action des agents pharmacodynamiques auxquels il est sensible si le liquide de survie dans lequel il est plongé (Ringer-Locke ou Tyrode) est remplacé par un liquide de même composition mais dépourvu de chlorure de calcium. Il en est ainsi, par exemple, dans le cas d'un iléon de cobaye soumis, en l'absence d'ions calcium, à l'action de l'histamine ou de la sérotonine. Toutefois l'addition ultérieure au liquide de survie de la quantité de chlorure de calcium qui fait défaut provoque immédiatement une contraction d'amplitude normale, comme nous l'avons constaté dans le cas de l'histamine. Avec la sérotonine, par contre, l'amplitude de la contraction obtenue dans ces conditions est diminuée et même complètement abolie si l'intervalle de temps qui sépare l'addition de sérotonine de celle de chlorure de calcium est supérieure à 1 mn (1).

La présente Note a pour objet de montrer que la réaction anaphylactique *in vitro* (phénomène de Schultz-Dale) ne se produit pas non plus en l'absence d'ions calcium tout en restant capable de se manifester lors de la recalcification du milieu.

Des cobayes de 300 g environ sont sensibilisés par une injection intrapéritonéale de 5 mg d'ovalbumine Merck suivie, 24 h après, de l'injection par voie intramusculaire de la même quantité du même produit. Ces animaux peuvent être utilisés 15 à 25 jours après cette période de préparation.

L'un de ces cobayes étant sacrifié, on prélève un fragment d'iléon qu'on monte dans un bain de 5 ml rempli de liquide de Tyrode, dépourvu de calcium, soumis à un barbotage d'air et porté à 36° C. On s'assure tout d'abord que l'organe réagit normalement, soit à l'histamine, soit à l'antigène qui a servi à sa sensibilisation. Pour cela on ajoute au liquide du bain 40 μg par millilitre de $CaCl_2$ (cette quantité est inférieure aux 100 μg par millilitre du liquide de Tyrode normal, mais une recalcification au taux normal du liquide de Tyrode provoquerait une élévation assez notable du tonus de l'organe qui se trouvait, du fait de l'absence de calcium, dans un certain état de relaxation). On constate alors que l'addition au bain de chlorhydrate d'histamine à la concentration finale de $10^{-7}$-$10^{-8}$ ou de 1 mg d'ovalbumine donne une contraction très nette.

Un autre fragment d'iléon provenant du même animal est plongé dans les mêmes conditions que ci-dessus dans un bain de liquide de Tyrode dépourvu de calcium. Après plusieurs lavages successifs de la préparation avec ce même liquide, nous constatons que l'organe ne réagit pas à l'addition d'ovalbumine, mais si nous ajoutons à ce moment 40 μg par millilitre de $CaCl_2$ nous observons, après un temps de latence d'environ 20 s, une contraction maximale de l'organe. La question qui se posait alors était de savoir si les effets de l'absence de calcium s'exercent sur un point particulier de la chaîne de réaction qui, à partir de la combinaison antigène-anticorps donne lieu à la libération d'histamine, ou si la privation de calcium ne fait autre chose que d'empêcher l'histamine libérée d'agir sur l'organe isolé.

Pour trancher cette question nous avons réalisé l'expérience suivante : un fragment d'iléon prélevé sur un animal sensibilisé et plongé dans du liquide de Tyrode sans calcium est laissé en contact pendant 1 à 3 mn avec l'antigène. La préparation étant ensuite lavée à plusieurs reprises avec le même liquide nous ajoutons au liquide du bain la même dose de chlorure de calcium que plus haut. Dans ces conditions une forte contraction apparaît avec la même amplitude et au bout du même temps de latence que dans les conditions de l'expérience témoin.

De cette expérience nous pouvons tirer la conclusion qu'en l'absence de calcium la libération de l'histamine n'a pas eu lieu. En effet, si l'histamine avait été libérée, celle-ci aurait été éliminée au cours des lavages prolongés et aucune contraction n'aurait pu se produire au cours de la recalcification ultérieure. Puisqu'une contraction s'est produite au contraire, nous pouvons en déduire que la libération d'histamine ne s'est effectuée qu'à partir du moment où le milieu a été recalcifié.

D'autre part, le fait que l'addition de calcium au bain ait pu être retardée jusqu'à 30 mn après l'addition d'antigène à l'iléon et que de nombreux lavages intercalaires aient été pratiqués nous amène à penser que *l'absence de calcium n'entrave pas la combinaison antigène-anticorps et que cette combinaison se révèle assez stable.*

Enfin l'existence d'un temps de latence constamment observé entre le moment de la recalcification et la réponse de l'organe isolé tend à démontrer que le calcium intervient dans l'un des premiers stades de la chaîne de réactions. Le rôle d'activation de cet élément dans les réactions enzymatiques en cause a d'ailleurs déjà été invoqué récemment par Mongar et Schild (2) dans le cas de la libération d'histamine *in vitro* par le poumon de Cobaye sensibilisé.

(1) H. Huidobro, *Brit. J. Pharmacol.* (sous presse).
(2) J. L. Mongar et H. Schild, *J. Physiol.*, 136, 1957, p. 31; 140, 1958, p. 272.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

VIROLOGIE. — *Infection latente expérimentale d'une culture cellulaire par le virus West Nile.* Note (*) de M. **Jean Lavillaureix**, présentée par M. Robert Courrier.

Une infection latente a été produite par le virus West Nile chez des cellules KB en culture. La microscopie électronique révèle l'allure morphologique du virus latent intranucléaire.

Au cours de recherches sur le pouvoir cytopathogène du virus West Nile sur des cellules cancéreuses KB maintenues en culture, nous avons constaté qu'il était possible, dans certaines circonstances, de provoquer chez les cellules, une infection latente. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de rechercher quel était le sort du virus pendant cette période muette de la maladie cellulaire. C'est ce qui fait l'objet du présent travail.

1. *Technique.* — Dans un premier groupe d'expériences, les cellules sont préparées de la manière suivante : après 2 ou 3 jours de culture normale à 37° sur lamelles en position statique, les cellules KB sont placées 18 h à une température comprise entre 15 et 17°, puis elles sont ensemencées avec $10^3$ D. I. 50 de virus West Nile. Les cellules infectées sont maintenues à cette température subnormale pendant 7, 15, 18 et 21 jours suivant l'expérience. Ensuite les tubes de cellules sont remis à 37°.

Dans une deuxième série d'expériences, les cellules sont cultivées à 37° pendant 2 à 3 jours, ensemencées avec le virus West Nile, $10^3$ D. I. 50, puis laissées à la température de 15-17°. Après un délai de 8 à 16 jours à cette température subnormale, les cellules sont soumises à l'action de la trypsine. Elles sont lavées deux fois dans du liquide de Hanks et sont remises en culture. Pour faciliter le collage des cellules sur le verre, celles-ci sont laissées quelques heures à 37°, puis remises à la température de 15 à 17° pendant 8 à 12 jours. Ce délai écoulé, les cellules sont transportées à la température de 37°.

Deux variables sont étudiées en fonction du temps pour suivre le sort du virus :

— le titre de virulence du liquide de culture surnageant;

— les éventuelles lésions cellulaires.

2. *Évolution du titre virulent dans le liquide de culture* (*fig.* 1). — L'ensemencement de $10^3$ D. I. 50 de virus sur des cellules cultivées sur lamelles placées en position statique à 37°, montre, après une phase d'éclipse de 8 à 10 h, un maximum de titre virulent vers la 48e heure de l'infection qui se maintient jusqu'à la destruction des cellules, c'est-à-dire jusqu'au 4e jour.

Dans les tubes cultivés comme indiqués ci-dessus, on constate les faits suivants :

*a.* une disparition du virus ensemencé en 1 à 2 h;

*b.* cette phase d'éclipse dure de 8 à 10 h;

*c.* l'apparition de virus nouvellement formé, ce qui fait monter le titre jusqu'à $10^6$ vers la $24^e$ heure;

*d.* à partir de ce moment, changement radical par rapport à l'infection normale : on assiste à une disparition progressive de la virulence du jus de culture qui devient complète 48 h après l'ensemencement. Le jus de culture reste avirulent tant que la température de 17° environ est maintenue;

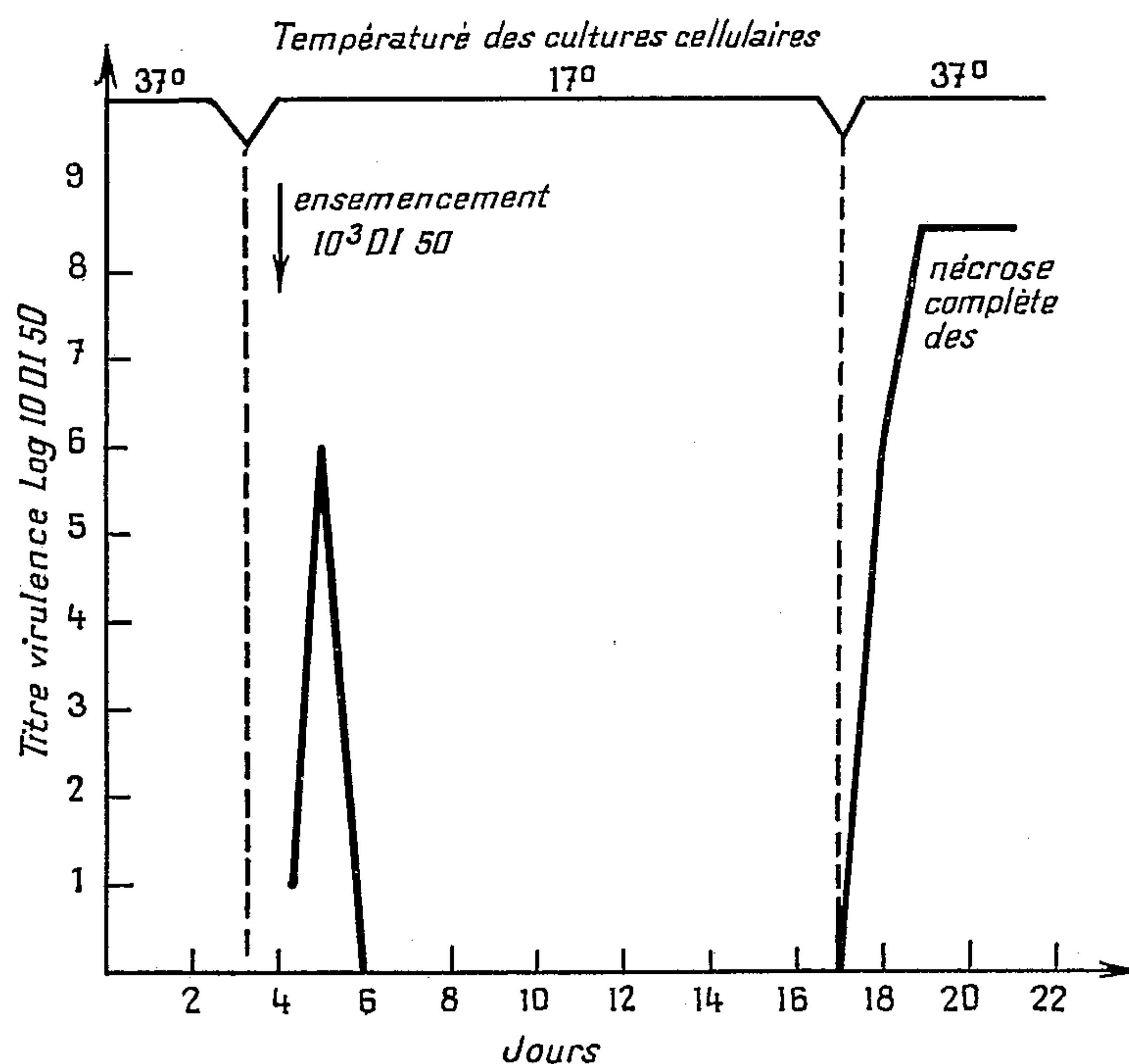



Fig. 1. — Évolution du titre virulent du liquide de culture au cours d'une infection latente à virus West Nile.

*e.* après retour à 37°, la virulence réapparaît pour atteindre son maximum, $10^8$ — $10^9$ au bout de 48 h. Ce fait s'accompagne d'une destruction complète des cellules, identique à celle qu'on observe au cours de l'infection normale.

Il est à noter que, si des cellules sont infectées normalement à 37° et mises à 17° au bout de 24 h d'infection, on observe seulement un ralentissement de l'infection qui évolue en 8 à 9 jours.

Nous avons donc à faire à une infection latente des cellules, puisque le virus qui a disparu réapparaît dès que les cellules sont replacées dans des conditions de développement favorables.

3. *Aspect morphologique de l'infection latente.* — Les cellules contenant le virus en sommeil ont été examinées aux microscope optique et électronique.

L'étude, après examen direct, après colorations histologiques banales et colorations spécifiques des acides nucléiques, ne montre aucune modification des cellules infectées.

L'examen en contraste de phase et au microscope électronique (effectué par le Docteur Gruner) montre, dans l'ensemble, des cellules intactes, dont le cytoplasme et le noyau conservent leur structure normale. Cependant, dans 3 à 5 % des cellules qui présentent par ailleurs un noyau



Fig. 2.

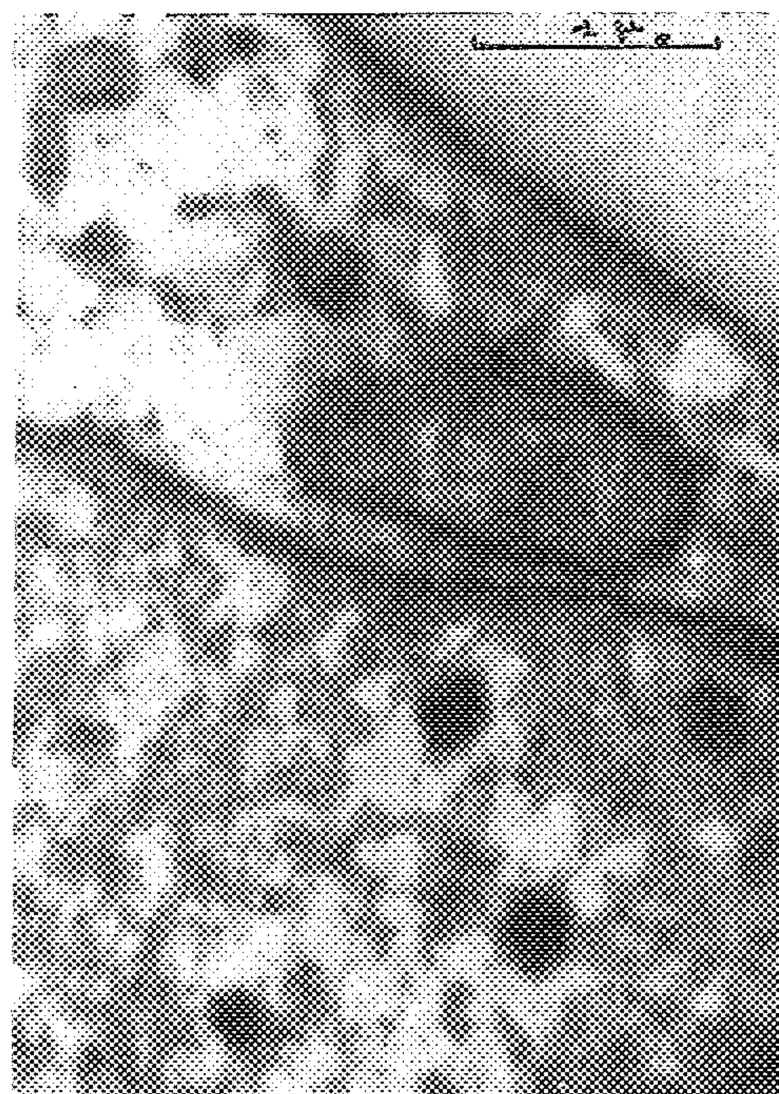


Fig. 3.

Fig. 2. — Lésions intranucléaires de cellules KB au cours de l'infection latente à virus West Nile. Microscope électronique (G × 11 300).

Fig. 3. — Id. M. E. (G × 24 900).

d'aspect normal, on observe des amas de particules virales (*fig.* 2 et 3) identiques à ceux qu'on trouve dans les cellules ayant des lésions consécutives à une infection normale à 37° ([1]).

(*) Séance du 8 février 1960.

([1]) J. Lavillaureix, *Thèse Sciences*, Strasbourg, 1959.

(*Institut d'Hygiène et de Bactériologie, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

SÉROLOGIE. — *Étude électrophorétique du sérum sanguin dans la distomatose hépatique humaine.* Note de M. **Robert Deschiens** et Mlle **Jacqueline Bénex**, présentée par M. Émile Roubaud.

L'étude électrophorétique du sérum sanguin, effectuée dans 36 cas de distomatose hépatique, a fait ressortir certains aspects particuliers du protéinogramme, en dehors de l'aspect inflammatoire habituel.

L'étude électrophorétique du sérum humain, dans les infestations parasitaires et, particulièrement dans les helminthiases, semble permettre, à défaut de discrimination spécifique ou générale, du moins une différenciation des maladies parasitaires par groupes qui seraient fonction : de la localisation des parasites, des lésions inflammatoires aiguës ou subaiguës qu'ils suscitent, des anticorps qu'ils déterminent et de l'hyperéosinophilie éventuelle qu'ils provoquent.

Dans cette Communication, nous présentons et nous discutons les protéinogrammes établis (appareil de Jouan, solution tampon de Michaëlis; électrophorèse effectuée pendant 15 h sous une différence de potentiel de 160 V; papier Arches 304; coloration au bleu de Bromophénol) à partir des malades atteints de distomatose hépatique à *Fasciola hepatica*, chez lesquels la réaction de fixation du complément était positive avec l'antigène distomien de l'Institut Pasteur.

Les protéinogrammes sous revue permettent, dans l'ensemble, de constater : 1° la stabilité relative du poste albumine; 2° le plus souvent une diminution légère des globulines $\alpha'$ (22 cas sur 36); 3° une augmentation importante du poste des globulines $\alpha^2$ (34 cas sur 36); 4° une augmentation fréquente mais non constante des $\gamma$-globulines (20 cas sur 36). Le poste des globulines $\beta$ ne varie pas, par rapport au protéinogramme du sérum normal [1].

Les résultats que nous avons obtenus par l'analyse électrophorétique des 36 sérums distomiens étudiés fournissent des données homogènes. Ils montrent que le protéinogramme, dans la distomatose à *F. hepatica*, participe, pour large partie, du protéinogramme du type inflammatoire dont il emprunte l'augmentation importante du pic $\alpha^2$ et la légère augmentation des $\gamma$-globulines et, pour plus faible partie, du protéinogramme des affections hépatiques inflammatoires dont il retient l'augmentation du pic $\alpha^2$ et la variation, dans des limites étroites, en plus ou en moins, des $\gamma$-globulines.

Il résulte des faits que nous présentons que le protéinogramme sérique de la distomatose hépatique, chez l'Homme, offre une image et une courbe électrophorétique empruntant leur aspect, à la fois, au protéinogramme des maladies infectieuses inflammatoires et au protéinogramme des affec-

tions hépatiques du type hépatite, mais en conservant néanmoins un caractère propre.

Sans doute de telles constatations ne sont-elles pas insolites, mais il n'était pas inutile de les faire connaître, l'étude électrophorétique du sérum sanguin dans les maladies vermineuses offrant un intérêt réel sur le plan de l'immunologie et de la physiopathologie des parasitoses.

(1) Nous présenterons ultérieurement les résultats des glucidogrammes et des lipidogrammes, qui sont en cours d'étude.

*(Institut Pasteur, Service de Parasitologie.)*

IMMUNOLOGIE. — *Présence d'anticorps Anti-Acide Ribonucléique dans les immunsérums antiribosomes.* Note (*) de MM. **Emanoil Barbu** et **Jacques Panijel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les immunsérums préparés contre les ribosomes contiennent un ou des anticorps précipitant les acides ribonucléiques (ARN). L'intervention spécifique des acides ribonucléiques comme antigènes ressort également de leur rôle inhibiteur dans les réactions de précipitation des ribosomes hétérologues par les immunsérums.

Le problème de l'existence d'anticorps spécifiques des acides nucléiques reste encore très discuté. Récemment, Seligman (1) et Deicher et coll. (2) ont montré que les sérums de malades atteints de Lupus érythémateux disséminé contenaient des substances précipitant l'acide désoxyribonucléique (ADN), substances que ces auteurs considèrent comme de véritables anticorps. Toutefois, ces sérums n'ont pas été obtenus par immunisation à l'aide de préparations d'ADN, ce qui rend difficile d'exclure complètement l'hypothèse selon laquelle il pourrait s'agir de réactions secondaires et non spécifiques au sens immunologique du terme.

Ce genre d'objection semble au contraire levé pour ce qui concerne l'existence d'anticorps antiacide ribonucléique (anti-ARN). Nous montrons, en effet, dans la présente Note, qu'il existe de tels anticorps dans les anti-sérums préparés par immunisation à l'aide de ribosomes, c'est-à-dire, essentiellement, de particules ribonucléoprotéiques contenant 50 à 60 % d'ARN.

1. Méthodes. — A. Les ribosomes sont préparés, soit à partir de cultures bactériennes (*E. coli* K 12, *E. coli* B, *streptocoque* $A_{23}$), soit à partir de tissus animaux (foie de lapin, foie de rat) par les méthodes déjà utilisées (3), (4).

B. Les antisérums sont obtenus par immunisation intraveineuse de lapins à l'aide de ribosomes.

C. Les ARN sont obtenus à partir des ribosomes, en éliminant les protéines par le phénol selon Schramm et coll. (5).

D. L'étude immunochimique est faite, soit qualitativement par l'épreuve de l'anneau (« ring-test »), soit par la méthode quantitative de dosage de l'ARN dans les précipités spécifiques, telle que nous l'avons utilisée antérieurement (3), (4).

2. Résultats. — A. *Méthode qualitative.* — L'épreuve de l'anneau est effectuée avec divers antisérums et avec des dilutions variables d'ARN, en NaCl 0,145 M à neutralité. En moins de 10 mn à la température ambiante, on observe une réaction nettement positive avec des solutions contenant 5 μg par millilitre d'ARN ou plus. Les sérums normaux ne donnent pas de réaction dans ces conditions. La réaction subsiste quand l'ARN a été chauffé pendant 2 mn à 100° C, mais disparaît complètement après traitement par la RNase, même lorsque la concentration en ARN atteint 0,5 mg/ml.

B. *Méthode quantitative.* — La quantité d'ARN précipitée par les divers immunsérums dépend à la fois du sérum et de la préparation d'ARN :

1 ml de sérum 62 antiribosomes de *E. coli* K 12, précipite 20 à 22 μg d'ARN de foie de rat, 18 à 20 μg d'ARN de *E. coli* B et 12 à 14 μg d'ARN de *streptocoque* $A_{23}$;

1 ml de sérum 57 antiribosomes de *E. coli* K 12 (3300) précipite 30 à 35 μg d'ARN de foie de rat et 22 à 24 μg d'ARN de *E. coli* B;

1 ml de sérum 31 antiribosomes de *streptocoque* $A_{23}$ précipite seulement 6 à 8 μg des divers ARN.

Le pourcentage d'ARN ainsi retrouvé dans les précipités spécifiques diminue lorsque la concentration en ARN augmente : dans le cas du sérum 62, il est de 44 % pour 40 μg par millilitre d'antigène, de 24 % pour 80 μg/ml et de 6 % pour 200 μg/ml.

Après traitement des préparations par la RNase, on n'obtient plus de précipité par les antisérums antiribosomes.

C. *Réaction d'inhibition.* — L'intervention spécifique de l'ARN, comme antigène peut également être mise en évidence par des réactions d'inhibition. L'expérience consiste à ajouter aux antisérums des quantités variables d'ARN en excès, puis des ribosomes homologues ou hétérologues. Le tableau I indique les pourcentages d'inhibition de la précipitation des ribosomes en fonction de la quantité d'ARN ajoutée (ARN extrait des ribosomes de *E. coli* B).

TABLEAU I.

| | Ribosomes. | ARN (μg/ml). | % d'inhibition. |
|---|---|---|---|
| Sérum antiribosomes de *E. coli* K 12. | *E. Coli* B......... | 1 500 | 0 |
| | | 750 | 0 |
| | *Streptocoque* $A_{23}$... | 3 000 | 90 |
| | | 1 500 | 70 |
| | | 375 | 43 |
| | | 187 | 31 |
| | | 94 | 17 |
| Sérum antiribosomes de *Streptocoque* $A_{23}$ | *E. Coli* B......... | 1 500 | 38 |
| | | 750 | 39 |
| | *Streptocoque* $A_{23}$... | 1 500 | 0 |
| | | 750 | 0 |

On voit que l'inhibition peut atteindre des valeurs très importantes dans le cas des réactions de précipitation avec les ribosomes hétérologues, mais qu'elle reste nulle dans celui des réactions homologues. Ceci s'explique aisément si l'on admet que les antisérums contiennent plusieurs catégories d'anticorps dont certains seulement (et peut-être même un seul) spécifiques de l'ARN, alors que les autres sont spécifiques des constituants protéiques des ribosomes. Ainsi, l'antigène commun entre les ribosomes de diverses origines ([4]) serait précisément l'ARN, tandis que les antigènes protéiques varieraient plus ou moins selon le type de ribosomes. L'inhibition par l'ARN

s'effectuerait d'autant mieux que la proportion d'anticorps anti-ARN contenus dans l'immunsérum serait plus grande. Toutefois, le fait que les ribosomes de diverses origines réagissent différemment au point de vue quantitatif ([3]), ([4]), indique que ceux-ci peuvent contenir, à côté de l'antigène ribonucléique commun, des antigènes protéiques plus ou moins apparentés entre eux.

3. Conclusion. — L'ensemble de ces expériences montre que l'ARN, qui, par lui-même, semble incapable d'induire la formation d'anticorps précipitant, est cependant antigénique lorsqu'il se trouve sous forme de ribosomes. Le fait qu'il soit possible de provoquer ainsi l'apparition d'anticorps anti-ARN pose le problème de savoir dans quelle mesure de tels anticorps pourraient influencer les processus de synthèse effectués spécialement à ce niveau cellulaire.

(*) Séance du 8 février 1960.

([1]) M. Seligman, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 243.
([2]) H. R. G. Deicher, H. R. Holman et H. G. Kunkel, *J. Exptl. Med.*, 109, 1959, p. 97.
([3]) E. Barbu, J. Panijel, P. Cayeux et R. Wahl, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 338.
([4]) J. Panijel et E. Barbu, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 232.
([5]) H. Schuster, G. Schramm et W. Zillig, *Z. Naturforsch.*, 51 (B), 1956, p. 339.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Structure et formation de la substance amyloïde dans l'amylose expérimentale de la Souris. Étude au microscope électronique.* Note (*) de MM. **Louis Fruhling, Jules Kempf** et **Aimé Porte**, présentée par M. Robert Courrier.

Un certain nombre de caractères de la substance amyloïde s'expliquent par sa structure fibrillaire. La formation des dépôts amyloïdes est en relation avec une hyperactivité plasmocytaire et endothéliale.

La maladie amyloïde a été obtenue par injections quotidiennes de caséinate de soude à des souris C 3 H. Les résultats positifs ont été obtenus plus facilement en associant le caséinate à l'adjuvant de Freund. Des prélèvements de différents organes (rate, foie, etc.) ont été fixés à l'acide osmique tamponné, inclus au méthacrylate de butyle et étudiés au microscope électronique Philips E. M. 100.

*Résultats.* — Nous rapportons seulement nos observations concernant la rate amyloïde. Nous pouvons en dégager trois aspects essentiels :

1° La structure fibrillaire de la substance amyloïde;

2° L'apparition de structures ergastoplasmiques dans un grand nombre de cellules réticulaires évoluant dans un sens plasmocytaire;

3° Les modifications des cellules endothéliales.

— Les dépôts de substance amyloïde, d'allure amorphe à l'examen optique, sont constitués par un feutrage plus ou moins dense de très fines fibrilles (*fig.* 1). Ces fibrilles sont dispersées au hasard ou groupées en faisceaux. Elles présentent souvent un aspect ramifié. Leur diamètre ne dépasse pas une centaine d'angströms. Certaines fibrilles ou parties de fibrilles portent des grains très fins, disposés de façon assez régulière pour évoquer une périodicité (*fig.* 2).

— Un grand nombre d'éléments réticulés se différencient en plasmocytes (élaboration d'un ergastoplasme organisé, développement de la zone golgienne). On observe souvent des images de stockage du type des corps de Russel (*fig.* 3).

— Les cellules endothéliales, turgescentes, sont bourrées de vésicules plus ou moins denses, dont la formation est manifestement liée à un processus de pinocytose; ce sont là des images de résorption témoignant d'une hyperactivité endothéliale (*fig.* 4).

Les éléments endothéliaux présentent souvent des signes de dégénérescence et de nécrose. Des structures cytoplasmiques plus ou moins désintégrées se retrouvent mêlées à la substance amyloïde (*fig.* 1).

*Discussion.* — La structure fibrillaire de la substance amyloïde déjà

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Dépôt de substance amyloïde sous forme d'un feutrage fibrillaire au contact d'éléments endothéliaux plus ou moins dégénérés.

Fig. 2. — Détail du feutrage. Fibrilles ramifiées, portant des granules dont la disposition semble périodique.

Fig. 3. — Éléments plasmocytaires à différents stades. Figures de stockage correspondant à l'aspect optique des cellules de Mott.

Fig. 4. — Cellules endothéliales bourrées de vésicules de pinocytose.

signalée par Spiro [1], Cohen et Calkins [2], Cohen, Weiss et Calkins [3] permet d'expliquer certains caractères des dépôts amyloïdes :

1° La perméabilité aux métabolites permettant aux parenchymes d'assurer des échanges nutritifs à travers la substance amyloïde;

2° L'élution des débris cellulaires : dans la substance amyloïde constituée, on ne trouve pas de résidus cellulaires, ni histochimiquement, d'acides nucléiques, alors que nos images montrent l'existence de structures protoplasmiques dispersées dans la substance amyloïde jeune;

3° L'adsorption ou la fixation chimique de nombreuses substances de transit : protéines, polysaccharides, colorants, que favorise l'énorme surface développée par le feutrage fibrillaire;

4° La biréfringence plus ou moins nette que présente fréquemment la substance amyloïde en lumière polarisée (groupement des fibrilles en faisceaux);

5° Enfin, les fibrilles étant vraisemblablement constituées de longues chaînes de glycoprotéines polymérisées, on comprend mieux la classique résistance de la substance amyloïde aux ferments protéolytiques.

La constatation d'une importante activité plasmocytaire, coïncidant avec l'apparition de dépôts amyloïdes, est en faveur d'une relation étroite entre la sécrétion de glycoprotéines et la formation de substance amyloïde.

Les images de résorption observées dans les éléments endothéliaux paraissent liées à la dysprotéinémie provoquée. Peut-être des substances « préamyloïdes » traversent-elles les cellules endothéliales avant de constituer les dépôts amyloïdes typiques sous-endothéliaux.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

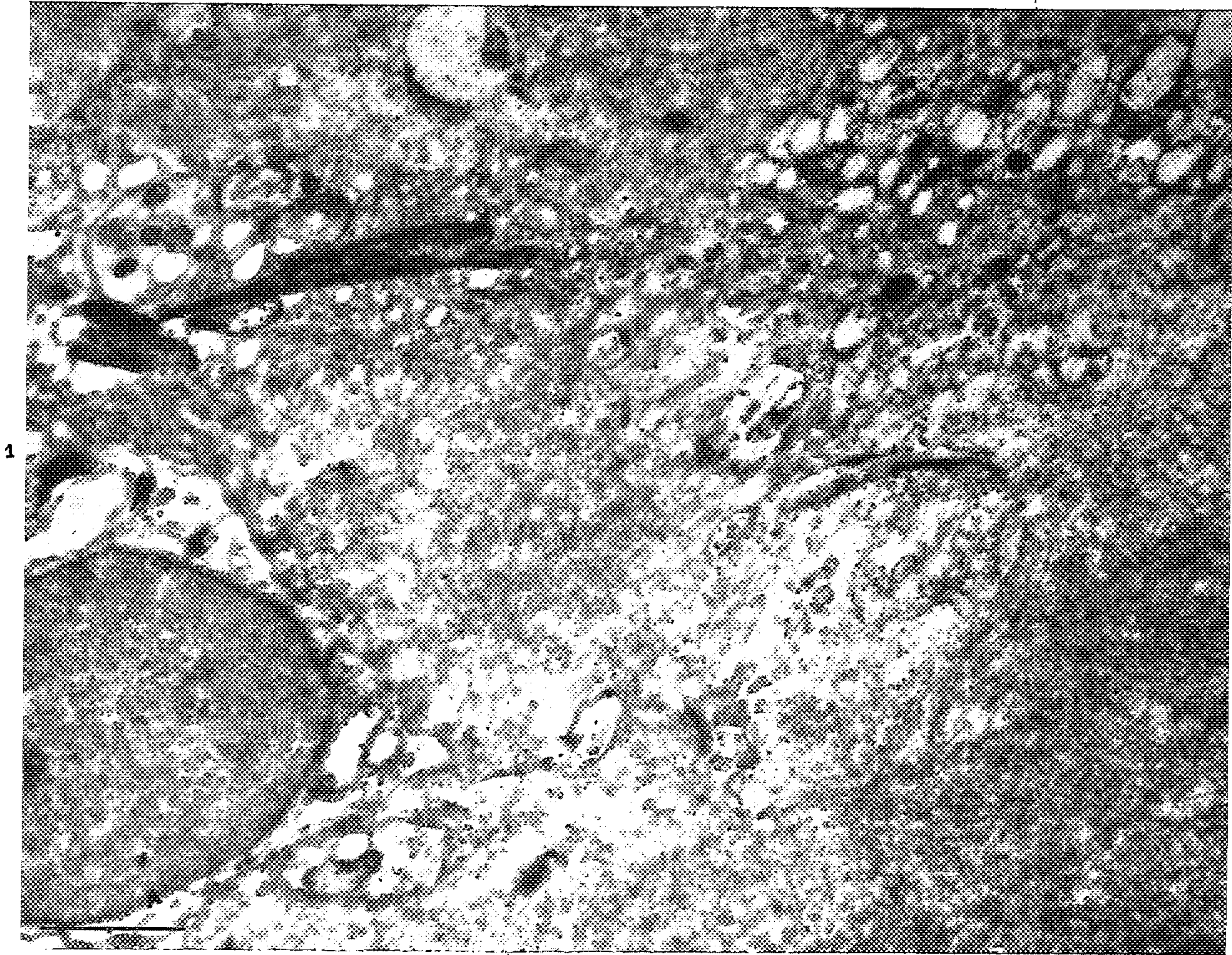
(1) D. SPIRO, *Amer. J. Path.*, 35, n° 1, 1959, p. 47-73.

(2) A. S. COHEN et E. CALKINS, *Nature*, 183, n° 4669, 1959, p. 1202-1203.

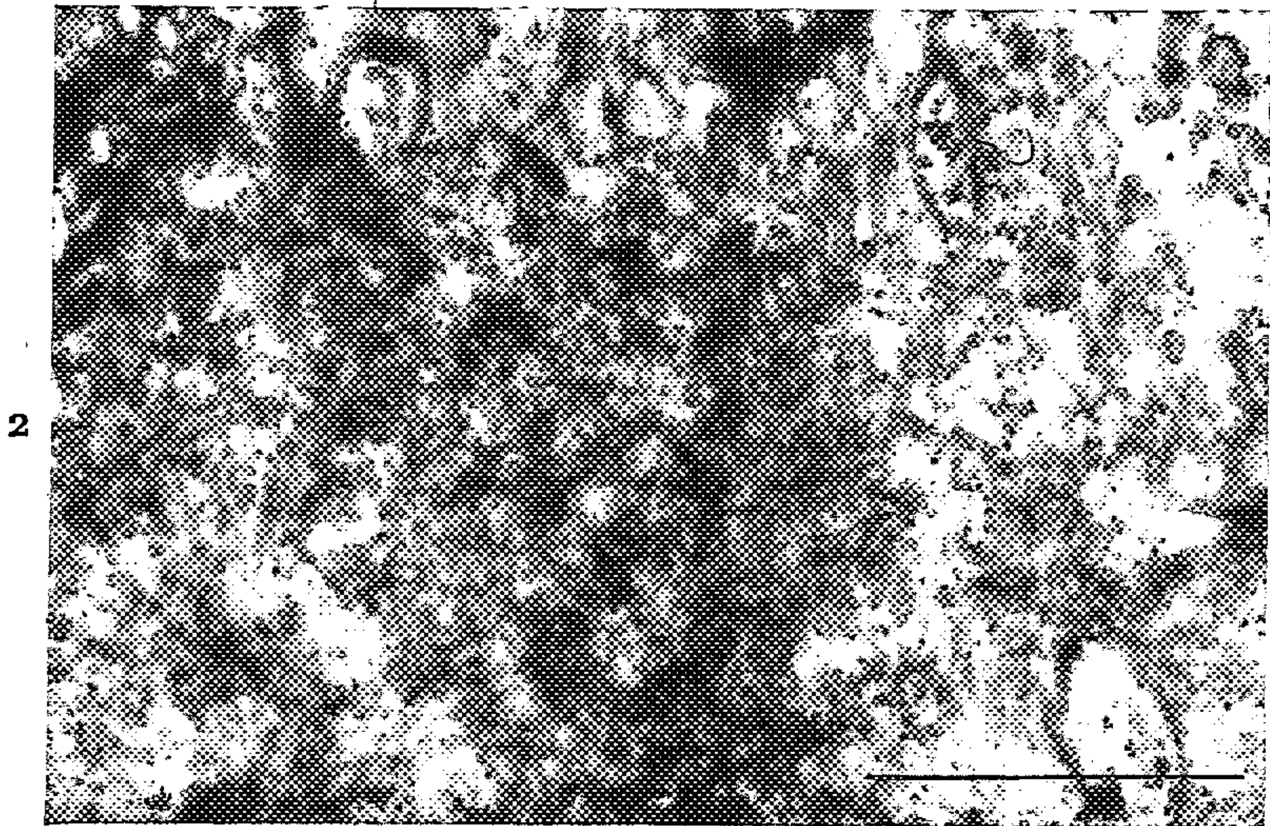
(3) A. S. COHEN, L. WEISS et E. CALKINS, *Clin. Res.*, 6, 1958, p. 237.

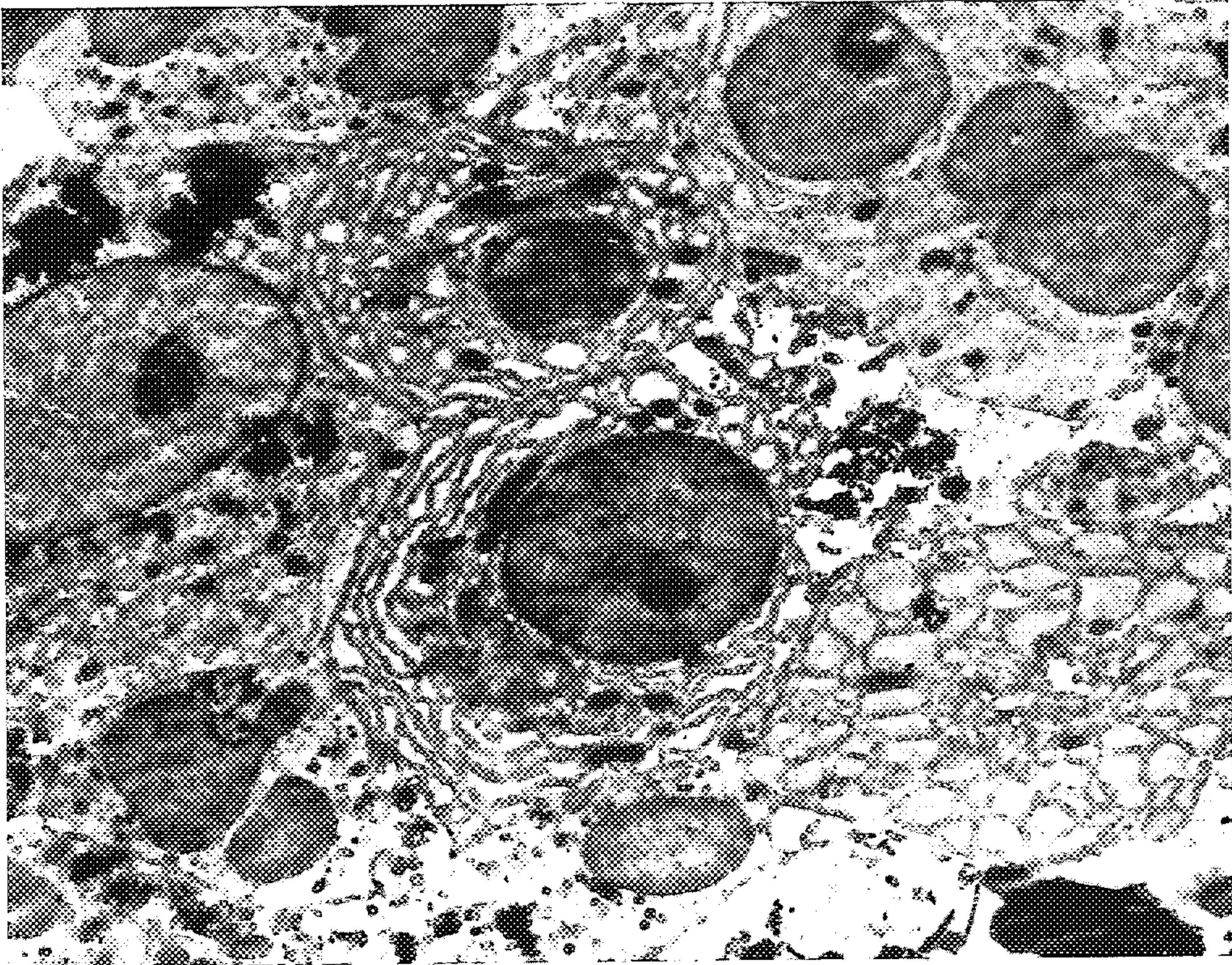
*(Institut d'Anatomie pathologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.)*

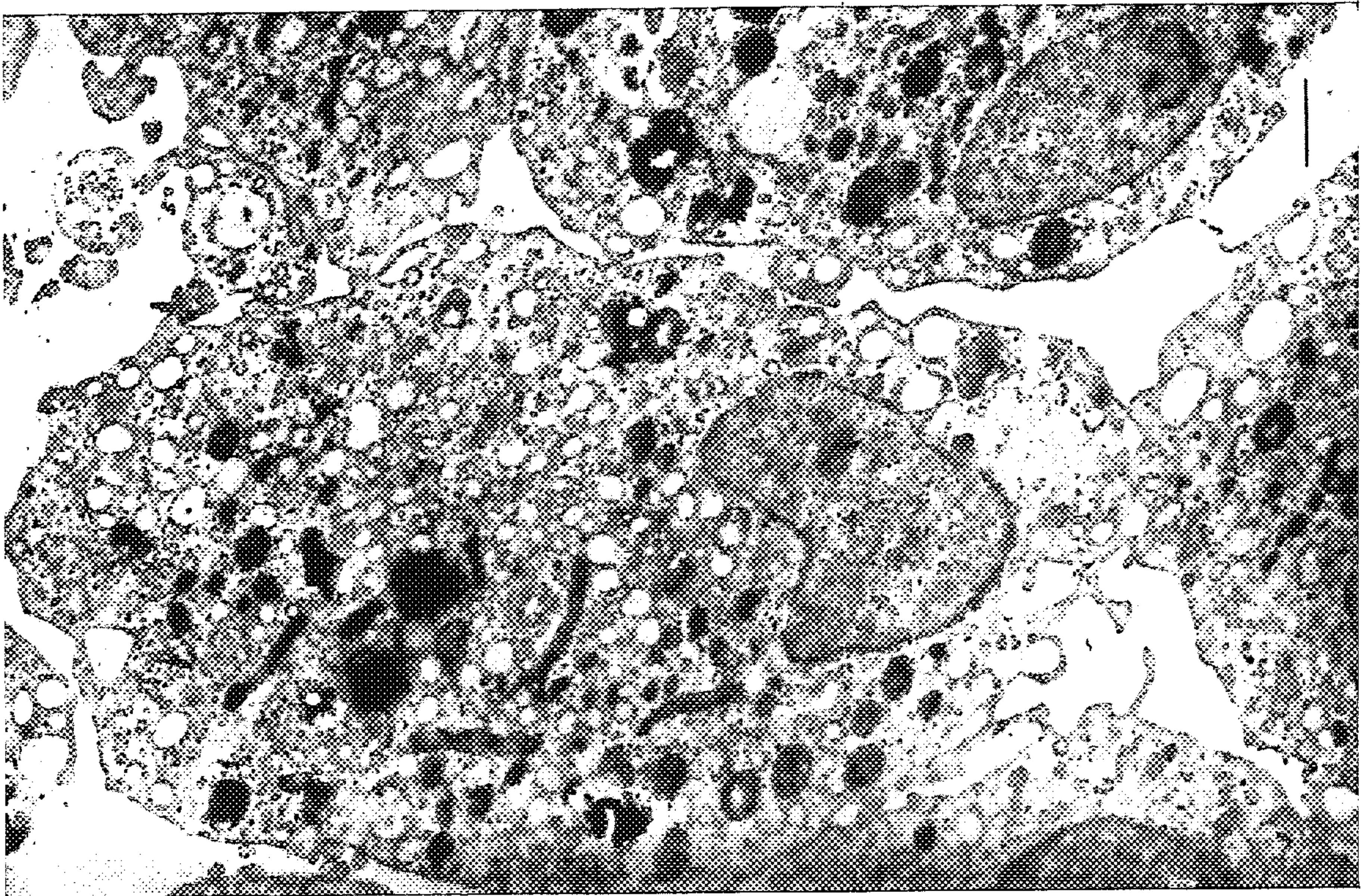
1



2




3


4

CANCÉROLOGIE. — *Sur le déterminisme de la sensibilité à l'action tumorigène des rayons X chez* Drosophila melanogaster *Meig.* Note (*) de M. **Sabbas Ghelelovitch**, présentée par M. Émile Roubaud.

La réponse à l'irradiation par la formation des tumeurs mélaniques dépend, chez la drosophile, de la constitution héréditaire des individus irradiés. Cependant, la sensibilité à l'action tumorigène des rayons X ne peut être attribuée exclusivement à la présence dans le génotype du « gène tumoral » responsable de la prédisposition héréditaire à la tumorigénèse spontanée.

L'irradiation par les rayons X des œufs ou des jeunes larves de drosophile peut provoquer la formation de tumeurs mélaniques lorsque les individus irradiés arrivent vers la fin de leur développement larvaire. Mais tandis que l'incidence des tumeurs induites par les rayons X reste toujours assez faible chez les larves des souches non tumorales, elle est très grande chez les larves des souches tumorales qui, dans les conditions habituelles de l'élevage, donnent déjà un certain pourcentage d'individus tumoraux ([1]).

Chez ces souches la prédisposition héréditaire à la tumorigénèse spontanée est déterminée essentiellement par un « gène tumoral » dont le rôle consiste à créer des conditions favorables à la cancérisation de certains hémocytes de la larve ([2]). Ce gène semble agir par l'intermédiaire d'un principe inducteur que les travaux de certains auteurs tendent à rapprocher d'un virus ([3]).

On pouvait donc se demander si la seule présence du « gène tumoral » favorisait l'action cancérigène des rayons X.

Le moyen simple de répondre à cette question est d'étudier le comportement, après irradiation, des hétérozygotes pour le « gène tumoral », issus des croisements entre les mouches de souches tumorales et les mouches de souches non tumorales.

La tumorigénèse étant influencée par de nombreux facteurs génétiques, l'incidence des tumeurs chez les hybrides dépend de la combinaison des souches parentales qui ont participé aux croisements; la descendance de certains croisements peut même être complètement exempte de tumeurs ([4]).

J'ai irradié des œufs de souches tumorales pures, des œufs de souches non tumorales et des œufs hybrides. Les irradiations ont été faites 5 à 20 h après la ponte. L'appareil utilisé était du type « Véga » à anticathode de tungstène, opérant dans les conditions suivantes : 250 kV, 12 mA, filtre 2 mm Al + 0,3 mm Cu. Dose 600 r, donnée avec un débit de 200 r/mn ([5]).

L'examen pour la présence ou l'absence de tumeur a été fait sur les pupes.

Le tableau ci-après groupe les résultats obtenus.

Malgré une mortalité plus grande parmi les larves issues des œufs irradiés, l'augmentation de la proportion des individus porteurs de tumeurs dans

| Provenance des œufs (*). | Témoins non irradiés sans tumeurs. | avec tumeurs. | % tumeurs. | Irradiés sans tumeurs. | avec tumeurs. | % tumeurs. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Souches non tumorales : | | | | | | |
| 8 (phénotype *ebony*) | 221 | 0 | 0 | 109 | 2 | 1,8 |
| *Antibes* (phénotype sauvage) | 121 | 0 | 0 | 553 | 1 | 0,2 |
| *e cl* | 310 | 0 | 0 | 138 | 5 | 3,5 |
| Souches tumorales : | | | | | | |
| *cl tu* | 104 | 140 | 57,4 | 0 | 116 | 100,0 |
| *cl tu* (σ) | 52 | 11 | 17,5 | 1 | 75 | 98,7 |
| *tu vg bw* | 0 | 150 | 100,0 | 0 | 98 | 100,0 |
| Hybrides F 1 (résultats globaux pour les croisements dans les deux sens : ♀ *tu* × ♂ + et ♀ + × ♂ *tu*) : | | | | | | |
| *Antibes* × *tu vg bw* | 476 | 0 | 0 | 168 | 3 | 1,8 |
| *Antibes* × *cl tu* | 734 | 0 | 0 | 206 | 0 | 0 |
| 8 × *tu vg bw* | 94 | 26 | 21,7 | 9 | 32 | 78,0 |
| 8 × *cl tu* | 55 | 2 | 3,5 | 151 | 42 | 21,8 |

(*) Toutes les souches tumorales utilisées dans ces expériences possédaient le même gène $tu^{48a}$.

les lots irradiés est réelle et ne peut pas être attribuée à leur survie sélective, *a priori* très peu probable. Cette augmentation reste en effet statistiquement significative, même si l'on rapporte les proportions des individus tumoraux non pas au nombre des pupes observées, mais à celui des œufs mis en expérience. Ainsi, les résultats obtenus : *a.* confirment l'importance de la constitution héréditaire pour l'induction des tumeurs par les rayons ionisants et *b.* montrent en même temps que l'action de cet agent ne doit pas s'exercer directement sur le « gène tumoral ».

En effet, la réaction des hybrides est corrélative du phénotype des témoins non irradiés. Indépendamment du fait qu'ils possèdent tous le « gène tumoral » à l'état hétérozygote, certains hybrides se comportent comme des mouches de souches tumorales, d'autres, au contraire, comme celles de souches non tumorales.

Le processus de la formation des tumeurs comprend chez la drosophile plusieurs étapes, dont chacune a son déterminisme particulier. Si les rayons X n'agissent pas sur le fonctionnement du « gène tumoral », leur action doit s'exercer sur un autre chaînon du processus de la tumorigénèse.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) Hartung, *Cancer Res.*, 2, 1942, p. 837-840; Glass et Plaine, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 38, 1952, p. 697-705; Plaine et Glass, *Cancer Res.*, 12, 1952, p. 829-833; Plaine, *Genetics*, 40, 1955, p. 268-280; *Cancer Res.*, 15, 1955, p. 151-158.

(2) Ghelelovitch, *Biol. Méd.*, 48, 1959, p. 52-97.

(3) Burton, Friedman et Mitchell, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 68, 1957, p. 356-365.

(4) Ghelelovitch, *Biol. Méd.*, 47, 1958, p. 711-810.

(5) Les irradiations ont été faites dans le laboratoire de M. R. Latarget à l'Institut du Radium.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Sur les effets de l'acide silicique en administration répétée.* Note (*) de MM. **Michel Mosinger**, **Guy Cartouzou** et **Guy de Bisschop**, présentée par M. Robert Courrier.

Suivant une conception défendue par certains auteurs (King et Nagelschmidt, Jaeger, Seifert), les effets sclérosants de la silice sont dus à des forces physiques de surface agissant directement sur la synthèse du collagène et la production d'hyaline.

Un autre groupe de conceptions admet que le facteur actif est représenté par les produits de la solubilisation de la silice. L'acide silicique monomère, l'acide oligomère ou polymère et la silice colloïdale ont été incriminés.

Nous avons administré à des rats et à des cobayes de l'acide silicique préparé par la méthode d'Alexander (1953) qui consiste à agiter un métasilicate avec une résine échangeuse de cations sous forme acide à la température de 2° C. La solution obtenue contient 0,50 à 0,60 % de $SiO_2$ et correspond à une solution 0,1 M. Le degré de polymérisation constaté immédiatement après la préparation est de 10 à 18 %.

Quatorze rats de 150 à 290 g ont reçu une à deux injections intrapéritonéales par jour de 0,5 ml de solution diluée (0,75 mg/ml) d'acide silicique. Sept sont morts spontanément dans les 17 jours après avoir reçu 4 à 10 injections. Sept sont morts ou ont été sacrifiés 31 à 91 jours après le début du traitement après avoir reçu 19 à 45 injections. Quatre rats ont reçu des injections de 0,5 ml d'une solution concentrée à 6 mg/ml d'acide silicique. Un animal est mort après 3 jours, les trois autres ont été sacrifiés après 18 à 32 jours.

Vingt-deux cobayes ont été traités par une dose élevée d'acide orthosilicique (88 à 98 mg par kilogramme de poids), 14 animaux sont morts spontanément ou ont été sacrifiés à l'état préagonique 3 h à 5 jours après l'administration de l'acide. Huit animaux ont résisté à l'administration de la dose massive et ont été traités par des injections journalières de 8,3 à 9,1 mg/kg. Ces animaux sont morts ou ont été sacrifiés 7 à 116 jours après le début du traitement et après avoir reçu des doses totales de 81,5 à 126,9 mg. La mort est survenue le lendemain de la dernière injection sauf chez un animal qui a été sacrifié 100 jours après la dernière injection.

Nous avons étudié chez ces animaux le syndrome anatomo-pathologique local (péritonéal), le syndrome anatomo-pathologique général, le métabolisme de la silice et le syndrome métabolique général.

1° Le syndrome anatomo-pathologique local (péritonéal, épiploïque et mésentérique) évolue en cinq phases : 1° une phase exsudativo-œdémateuse; 2° une phase exsudativo-nécrotique; 3° une phase granulomateuse; 4° une phase sclérosante; 5° une phase scléro-hyaline.

A ce moment, on relève une épiploïte et une mésentérite sclérosante et rétractile et une péritonite adhésive, vélamenteuse et encapsulante. L'hyalinisation qu'on observe dans le tissu de sclérose qui se développe doit être rapprochée de l'hyalinose qui apparaît dans le nodule silicotique provoqué par la silice cristalline.

2° Le syndrome anatomo-pathologique général comprend :

*a.* Un syndrome général mésenchymateux caractérisé notamment par une réticulo-endothéliose diffuse marquée, avec production, dans les ganglions lymphatiques et la rate, de follicules réticulo-histiocytaires arrondis analogues à ceux relevés chez les animaux traités par des doses élevées de silice cristalline.

*b.* Un syndrome viscéral avec hépatite épithélio-conjonctive, néphrite glomérulo-épithéliale et réactions pulmonaires marquées.

*c.* Un syndrome neuro-endocrinien caractérisé par des réactions neuro-végétatives périphériques et diencéphaliques importantes, de l'atrophie testiculaire, de l'hyperfonctionnement histophysiologique thyroïdien et de l'hypertrophie cortico-surrénale.

3° Le métabolisme de la silice évolue en trois phases :

*a.* Dans la première période, la silice s'accumule dans la rate, le foie et le poumon et n'est pas augmentée dans le rein;

*b.* Dans la deuxième période, la silice diminue dans le foie et le poumon, reste élevée dans la rate et augmente dans les reins;

*c.* Dans la troisième période, la silice diminue également dans la rate qui devient moins riche en silice que les reins.

4° Le syndrome métabolique général est variable suivant les doses administrées.

*a.* Chez le Rat, les faibles doses déterminent une augmentation forte des $\alpha_2$-globulines et parfois une augmentation des $\alpha$-glucoprotéines et des $\beta$-lipoprotéines ainsi qu'une diminution marquée des $\gamma$-globulines qui remontent dans une deuxième phase. Les fortes doses déterminent une augmentation marquée des $\gamma$-globulines et une augmentation des $\beta$-globulines et des $\beta$-lipoprotéines.

*b.* Chez le Cobaye, on note une augmentation nette des $\gamma$-globulines.

Dans leur ensemble, ces manifestations s'apparentent à celles relevées chez les animaux traités par des doses intrapéritonéales élevées de quartz. Cette parenté plaide en faveur de la conception suivant laquelle la silice agit, en grande partie, par l'intermédiaire d'acide silicique monomère ou oligomère.

(*) Séance du 20 mai 1959.

*(Institut de Médecine légale,*
*d'Hygiène industrielle et de Médecine du Travail*
*de l'Université d'Aix-Marseille.)*

La séance est levée à 15 h 50 m.

L. B.

## *ERRATUMS.*

—

(*Comptes rendus* du 21 décembre 1959.)

Note présentée le même jour, de MM. *Michel Durand Delga*, *Jean Magné* et *Yves Peyre*, Découverte du Crétacé moyen dans le Bétique de Malaga et le Pénibétique d'Antequera (Andalousie) :

Page 2797, 15e et 16e lignes, *au lieu de* Cénomanien (moyen ou supérieur), *lire* Cénomanien (inférieur ou moyen).

(*Comptes rendus* du 25 janvier 1960.)

Note présentée le même jour, de MM. *Léon Velluz*, *Georges Muller*, *Roland Bardoneschi* et *André Poittevin*, Sur un accès à l'aldostérone à partir de structures stéroïdes de la série biliaire :

Page 727, 22e ligne, *au lieu de* carboxyles 3 et 20, *lire* carbonyles 3 et 20.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

### Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1960.

*Cours d'analyse de l'École polytechnique*, par Camille Jordan. Troisième édition revue et corrigée. Tome I. *Calcul différentiel.* Tome II. *Calcul intégral.* Tome III. *Équations différentielles.* Paris, Gauthier-Villars, 1959. Nouveau tirage reproduit par photographie; 3 vol. 21,5 cm (présenté par M. Gaston Julia).

Cours de la Faculté des sciences de Paris. *Cours de mathématiques générales (Analyse et Géométrie)*, par René Garnier. Tome IV. *Équations différentielles. Équations linéaires aux dérivées partielles. Énoncés de problèmes d'examens.* Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 vol. 24 cm.

*Nouveau traité de chimie minérale*, par Paul Pascal. Tome XVI. *Fluor, Chlore, Brome, Iode, Astate, Manganèse, Technétium, Rhénium,* par André Chrétien, Louis Domange, Jacques Faucherre, Max Geloso, Moïse Haïssinsky, Paul Pascal, M^lle^ Suzanne Tribalat. Tome XVIII. *Complexes du fer, du cobalt et du nickel*, par J. Amiel, Clément Duval, M^me^ Raymond Duval, Paul Job, André Michel, Paul Pascal. Paris, Masson, 1959; 2 vol. 26 cm.

*Analysis of deformation*, by Keith Swainger. Vol. 5. *Waves and Vibrations.* London, Chapman and Hall, 1959; 1 vol. 22 cm.

Ciba Foundation. Colloquia on Ageing. Vol. 5. *The Lifespan of animals*, by G. E. W. Wolstenholme, Maeve O' Connor. London, J. and A. Churchill, 1959; 1 vol. 21 cm.

*Gœthe neue folge des Jahrbuchs der Gœthe-Gesellschaft.* Im Auftrage des Vorstands herausgegeben, von Andreas B. Wachsmuth. Sonderdruck, Bd 21, 1959 : *Cuvier und Gœthe*, von Hermann Bräuning-Oktavio. Weimar, Hermann Böhlaus Nachf., 1959; 1 extrait 24 cm.

*Émile Borel*, par E. F. Collingwood, in *Journal of the London Mathematical Society*, s. d.; 1 extrait 26 cm.

*Some ferments at Wisconsin*, 1901-1947. *Memories and Reflections*, by George C. Sellery. Madison, University of Wisconsin Press, 1960; 1 vol. 24 cm.

*Darwin's notebooks on transmutation of species*, by Sir Gavin de Beer, in *Bulletin of the British Museum. Natural history*, vol. 2, n° 2. London, 1960; 1 fasc. 25 cm.

*Annuaire pour l'an* 1960, publié par le Bureau des Longitudes. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 20 cm.

*(A suivre).*

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 22 FÉVRIER 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

---

## CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la Chaire d'Écologie générale vacante au Muséum National d'Histoire naturelle.

(Renvoi à la Section de Zoologie.)

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie le tome XXVIII, 2e série des *Œuvres d'Euler*, publiées sous les auspices de la Société Helvétique des Sciences naturelles.

M. **Henri Villat** présente à l'Académie un volume intitulé : *Introduction mathématique à la mécanique des fluides*, dont l'auteur est M. Caius Jacob, actuellement professeur à la Faculté des sciences de Bucarest, et s'exprime en ces termes :

M. Jacob est un savant de haute classe qui fut pendant quelques années mon élève à l'Institut de Mécanique des fluides de la Sorbonne : il s'est fortement inspiré des méthodes françaises et a contribué, sur bien des points importants, aux progrès de la Mécanique des fluides, aussi bien par ses travaux personnels que par son enseignement. L'édition primitive de son Ouvrage a été publiée en langue roumaine, en 1952, et a eu le plus vif succès. La nouvelle édition actuelle, écrite en français, a été complétée par de nombreuses additions, tenant compte des progrès réalisés dans la dernière décade sur ces sujets à l'ordre du jour. J'ai moi-même ajouté une *Préface* en vue de souligner l'importance de ce nouvel Ouvrage qui rendra des services éminents par la manière, à la fois intuitive et précise, dont sont introduites ces théories difficiles.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Raymond Chaléat. *Recherches sur la synchronisation* (Thèse, Paris). — *Étude des problèmes particuliers aux goupilles de raquette.* — *La précision du pendule conique.* — *Période d'un oscillateur quasi-linéaire.* — *Théorie générale de l'échappement à ancre.* (Ces cinq Mémoires constituent des développements de Notes parues aux *Comptes rendus.*)

2° Les Conférences du Palais de la Découverte. *Aperçus sur les zoonoses*, par Pierre Goret.

3° Id. *La méthode expérimentale, son histoire, ses tendances actuelles*, par René Leclercq.

4° Id. *A la recherche de l'unité élémentaire des organismes vivants. Histoire de la théorie cellulaire*, par Marc Klein.

5° Charles Christmann. *Le parasitisme chez les plantes.*

6° Paul Jaffard. *Les systèmes d'idéaux.*

7° *Studies on the physiological and ecological background to the reproduction of the capercaillie* (Tetrao urogallus *Lin.*), by Vidar Marcström (Thèse, Uppsala).

8° K. Svenska vetenskapsakademiens årsbok för år 1959 Bilaga. *Svante Arrhenius till 100-årsminnet av hans födelse.*

9° National physical laboratory. Symposium n° 9. *The physical chemistry of metallic solutions and intermetallic compounds.* Volumes I et II.

10° W. A. Smeaton. *Fourcroy and the anti-phlogistic theory.* — *The first and last balloon ascents of Pilatre de Rozier.* — *L'avant-coureur. The journal in which some of Lavoisier's earliest research was reported.* — *Lavoisier's membership of the Assembly of representatives of the Commune of Paris,* 1789-1790.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

## DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Remarques sur le calcul des chambres d'équilibre déversantes avec apport de débit.* Note (*) de MM. **Léopold Escande** et **Jacques Dat.**

Formules donnant les caractéristiques essentielles de fonctionnement d'une chambre d'équilibre déversante avec débit d'apport dans le cas où la vitesse dans le canal d'amenée au moment où commence le déversement a une valeur négative.

Dans un travail antérieur ([1]), l'un de nous a donné des formules permettant le calcul analytique direct de la durée totale de déversement et du volume total déversé à la suite d'une manœuvre de fermeture complète instantanée pour une chambre d'équilibre déversante à étranglement recueillant un débit d'apport.

Cette étude n'envisageait que le cas quasi général où le débit $Q_1 = f W_1$ dans le canal d'amenée, au moment du déversement, est positif, c'est-à-dire dirigé vers la cheminée d'équilibre.

Dans la présente Note, nous étendons ce travail au cas où la vitesse $W_1$ a une valeur négative, en distinguant deux cas selon que l'apport de débit s'effectue au-dessus ou au-dessous de l'étranglement.

1. *Cas où l'apport de débit s'effectue au-dessus de l'étranglement.* — En utilisant les notations habituelles et en supposant le seuil déversant de longueur infinie, l'équation des forces vives s'écrit dans ce cas :

$$\frac{L}{g}\frac{dW}{dt} + A - \lambda W^2 = 0, \qquad \text{avec} \quad \lambda = \frac{P_0 + R_0}{W_0^2}.$$

De l'intégrale générale

$$t = -\frac{L}{2g\sqrt{A\lambda}} \operatorname{Log} \frac{1 + W\sqrt{\frac{\lambda}{A}}}{1 - W\sqrt{\frac{\lambda}{A}}} + K',$$

en tenant compte des conditions initiales $t = 0$, $W = W_1$, on déduit le débit déversant $Q_d$ à l'instant $t$ :

$$Q_d = Q_a + fW = Q_a - Q_r \frac{K e^{2g\frac{\sqrt{A\lambda}}{L}t} - 1}{K e^{2g\frac{\sqrt{A\lambda}}{L}t} + 1},$$

avec

$$K = \frac{1 - W_1\sqrt{\frac{\lambda}{A}}}{1 + W_1\sqrt{\frac{\lambda}{A}}} = \frac{Q_r - Q_1}{Q_r + Q_1} \qquad \text{et} \qquad Q_r = Q_0\sqrt{\frac{A}{P_0 + R_0}}.$$

Si la condition $Q_a < Q_r$ n'est pas réalisée le déversement dure indéfiniment et le volume déversé devient infini. Si, au contraire, la condition $Q_a < Q_r$ est satisfaite, le déversement s'arrête à l'instant $t = \theta$, où $Q_d = 0$ et l'on a

$$\theta = \frac{LW_0}{2g\sqrt{A(P_0 + R_0)}} \operatorname{Log} \frac{(Q_r + Q_1)(Q_r + Q_a)}{(Q_r - Q_1)(Q_r - Q_a)}.$$

Le volume déversé, pendant la durée $\theta$, est $\Omega_d$ :

$$\Omega_d = \int_0^\theta Q_d\, dt = Q_a\theta - Q_r\int_0^\theta \frac{Ke^{2g\frac{\sqrt{A\lambda}}{L}t} - 1}{Ke^{2g\frac{\sqrt{A\lambda}}{L}t} + 1}\, dt,$$

ce qui donne tous calculs faits :

$$\Omega_l = \frac{LW_0}{2g\sqrt{A(P_0 + R_0)}}\left[Q_a \operatorname{Log}\frac{(Q_r + Q_a)(Q_r + Q_1)}{(Q_r - Q_a)(Q_r - Q_1)} - Q_r \operatorname{Log}\frac{Q_r^2 - Q_1^2}{Q_r^2 - Q_a^2}\right].$$

2. *Cas où l'apport de débit s'effectue au-dessous de l'étranglement.* — Des équations générales

$$\frac{L}{g}\frac{dW}{dt} + A - P + R = 0, \qquad Q_d = Q_c + Q_a$$

et en posant

$$P = P_0\frac{Q_c^2}{Q_0^2}, \qquad R = R_0\frac{(Q_c + Q_a)^2}{Q_0^2},$$

on tire

(1) $$dt = -\frac{LQ_0^2}{gf}\,\frac{dQ_c}{(R_0 - P_0)Q_c^2 + 2R_0Q_aQ_c + AQ_0^2 + R_0Q_a^2}.$$

Le discriminant du dénominateur a pour valeur

$$\Delta'' = (P_0 - R_0)AQ_0^2 + P_0R_0Q_a^2$$

et trois solutions sont possibles selon que $\Delta''$ est positif, négatif ou nul.

*Cas n° 1* : $\Delta'' > 0$. — Dans ce cas, qui sera toujours réalisé si $P_0 \geq R_0$, soit

$$Q_a^2 > \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{R_0}\right)AQ_0^2,$$

l'intégration la plus générale de (1) donne, en tenant compte des conditions initiales $t = 0$, $Q_c = Q_1$ :

$$t = \frac{T''}{2}\operatorname{Log}K\left[\frac{\alpha + (R_0 - P_0)Q_c}{\beta - (R_0 - P_0)Q_c}\right],$$

avec

$$K = \frac{\beta - (R_0 - P_0) Q_1}{\alpha + (R_0 - P_0) Q_1};$$

$$\alpha = \sqrt{\Delta''} + R_0 Q_a, \qquad \beta = \sqrt{\Delta''} - R_0 Q_a, \qquad T'' = \frac{LQ_0^2}{gf\sqrt{\Delta''}}.$$

On en déduit l'expression du débit $Q_c$ dans le canal d'amenée

$$Q_c = -\frac{K\alpha - \beta e^{\frac{2}{T''}t}}{(R_0 - P_0)\left(K + e^{\frac{2}{T''}t}\right)}$$

et celle du débit déversant

$$Q_d = Q_a - \frac{K\alpha - \beta e^{\frac{2}{T''}t}}{(R_0 - P_0)\left(K + e^{\frac{2}{T''}t}\right)};$$

si $t \to \infty$,

$$Q_d \to Q_{dl} = \frac{\sqrt{\Delta''} - P_0 Q_0}{R_0 - P_0}.$$

Si $Q_{dl} > 0$, le déversement dure indéfiniment, ce qui se traduit encore par la condition

$$P_0 \left(\frac{Q_a}{Q_0}\right)^2 > A.$$

Dans l'hypothèse inverse, le déversement cesse à l'instant $t = \theta$ où $Q_d$ s'annule. On a alors

$$\theta = \frac{T''}{2} \operatorname{Log} K \left[\frac{\sqrt{\Delta''} + P_0 Q_a}{\sqrt{\Delta''} - P_0 Q_a}\right]$$

et le volume déversé a pour valeur

$$\Omega_d = \frac{1}{P_0 - R_0}\left[\left(\sqrt{\Delta''} + P_0 Q_a\right)\theta + \frac{LQ_0^2}{gf} \operatorname{Log} \frac{K+1}{K}\left(\frac{\sqrt{\Delta''} - P_0 Q_a}{2\sqrt{\Delta''}}\right)\right].$$

*Cas* n° 2 : $\Delta'' < 0$. — Dans ce cas :

$$Q_a^2 < \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{R_0}\right) A Q_0^2.$$

L'intégration la plus générale de (1) donne, en tenant compte des conditions initiales $t = 0$, $Q_c = Q_1$ :

$$t = T''\left[\operatorname{arctg} \frac{R_0 Q_a + (R_0 - P_0) Q_1}{\sqrt{-\Delta''}} - \operatorname{arctg} \frac{R_0 Q_a + (R_0 - P_0) Q_c}{\sqrt{-\Delta''}}\right].$$

On en déduit l'expression de $Q_c$ :

$$Q_c = -\frac{R_0 Q_a}{R_0 - P_0} + \frac{\sqrt{-\Delta''}}{R_0 - P_0} \frac{R_0 Q_a + (R_0 - P_0) Q_1 - \sqrt{-\Delta''} \operatorname{tg} \frac{t}{T''}}{\sqrt{-\Delta''} + [R_0 Q_a + (R_0 - P_0) Q_1] \operatorname{tg} \frac{t}{T''}}$$

et celle du débit déversant $Q_d$ :

$$Q_d = \frac{\sqrt{-\Delta''}}{R_0 - P_0}\,\frac{R_0 Q_a + (R_0 - P_0) Q_1 - \sqrt{-\Delta''}\,\mathrm{tg}\,\frac{t}{T''}}{\sqrt{-\Delta''} + [R_0 Q_a + (R_0 - P_0) Q_1]\,\mathrm{tg}\,\frac{t}{T''}} - \frac{P_0 Q_a}{R_0 - P_0}.$$

La condition $\Delta'' < 0$ qui peut s'écrire

$$P_0 \frac{Q_a^2}{Q_0^2} \leqq A\left(1 - \frac{P_0}{R_0}\right)$$

ou *a fortiori* $P_0\,(Q_a^2/Q_0^2) < A$, montre que dans ce cas la durée de déversement a une valeur finie obtenue en faisant $Q_d = 0$ :

$$\theta = T''\,\mathrm{arctg}\,\frac{\sqrt{-\Delta''}\,(Q_1 + Q_a)}{A Q_0^2 + P_0 Q_1 Q_a}.$$

Le volume déversé a pour valeur

$$\Omega_d = \frac{1}{R_0 - P_0}\,\frac{L Q_0^2}{gf}\left\{\mathrm{Log}\,\frac{A Q_0^2 + R_0 (Q_a + Q_1)^2 + P_0 Q_1^2}{\sqrt{(A Q_0^2 + P_0 Q_1 Q_a)^2 - \Delta'' (Q_1 + Q_a)^2}} - \frac{P_0 Q_a}{\sqrt{-\Delta''}}\,\mathrm{arctg}\,\frac{\sqrt{-\Delta''}\,(Q_1 + Q_a)}{A Q_0^2 + P_0 Q_1 Q_a}\right\}.$$

*Cas n° 3* : $\Delta'' = 0$. — On a maintenant

$$t = \frac{L Q_0^2}{gf}\left[\frac{1}{R_0 Q_a + (R_0 - P_0) Q_r} - \frac{1}{R_0 Q_a + (R_0 - P_0) Q_1}\right].$$

On en déduit l'expression de $Q_r$ :

$$Q_r = -\frac{R_0 Q_a}{R_0 - P_0} + \frac{L Q_0^2}{R_0 - P_0}\,\frac{R_0 Q_a + (R_0 - P_0) Q_1}{gf[R_0 Q_a + (R_0 - P_0) Q_1] t + L Q_0^2}$$

et celle du débit déversant $Q_d$ :

$$Q_d = -\frac{P_0 Q_a}{R_0 - P_0} + \frac{L Q_0^2}{R_0 - P_0}\,\frac{R_0 Q_a + (R_0 - P_0) Q_1}{gf[R_0 Q_a + (R_0 - P_0) Q_1] t + L Q_0^2}.$$

Dans ce cas la durée de déversement a une valeur finie $\theta$ obtenue en faisant $Q_d = 0$ :

$$\theta = \frac{L Q_0^2 (R_0 - P_0)(Q_a + Q_1)}{gf P_0 Q_a [R_0 Q_a + (R_0 - P_0) Q_1]}$$

et le volume déversé a pour expression

$$\Omega_d = \frac{L Q_0^2}{gf}\left\{\frac{1}{R_0 - P_0}\,\mathrm{Log}\left[1 + \frac{(R_0 - P_0)(Q_a + Q_1)}{P_0 Q_a}\right] - \frac{Q_a + Q_1}{R_0 Q_a + (R_0 - P_0) Q_1}\right\}.$$

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3021; 243, 1956, p. 461.

ASTRONOMIE FONDAMENTALE. — *Sur un changement du régime de la rotation de la Terre survenu au mois de juillet* 1959. Note de M. **André Danjon**.

Pour la seconde fois depuis le milieu de l'année 1955, la rotation de la Terre a changé de régime, à une date voisine du 21 juillet 1959. La durée du jour a brusquement augmenté de 0,85 ms; depuis lors, elle décroît de 3,7 μs par jour. Il y a peut-être une corrélation entre ce changement brusque et l'orage géomagnétique exceptionnellement intense du 15 juillet.

Lorsque j'ai annoncé [1] l'établissement, en juillet ou en août 1959, d'un nouveau régime de la rotation de la Terre, le troisième depuis la mise en service régulier des étalons atomiques de fréquence, quatre mois seulement s'étaient écoulés. Il est maintenant possible d'en préciser les circonstances.

Rappelons d'abord, pour éviter toute erreur d'interprétation que les déterminations de temps utilisées ici ont été obtenues avec l'astrolabe OPL 1 de l'Observatoire de Paris, qu'elles n'ont subi aucune correction *a priori*, ni pour le déplacement du pôle ni pour l'inégalité annuelle de la rotation de la Terre et qu'elles sont rapportées au temps Tcs de l'étalon à césium de Essen et Parry et de l'Atomichron du laboratoire de M. B. Decaux à Bagneux (Centre National d'Études des Télécommunications). Les horloges à quartz utilisées pour les déterminations astronomiques sont comparées quotidiennement à l'étalon de Teddington grâce aux émissions du poste MSF; une ligne directe les relie au laboratoire de Bagneux. On admet pour la fréquence du césium 9 192 631 770 Hz.

J'ai montré [2] que la différence Tcs-Tap entre le temps de l'étalon à césium et le temps brut fourni par l'astrolabe de Paris (elle est définie à une constante près) se décompose en :

1° Une variation progressive qu'on peut représenter en fonction du temps par un polynome du troisième degré. J'appelle *régime* l'intervalle de temps pendant lequel cette représentation reste valable. A chaque changement de régime, il faut changer les coefficients du polynome. Dans l'intervalle compris entre les époques 1956,15 et 1959,55 (régime 2), on avait

$$\Delta_2 = 419\theta + 95\theta^2 - 28\theta^3 \qquad (\theta = t - 1957{,}00),$$

$\theta$ étant compté en années, $\Delta_2$ en millisecondes.

2° Un terme périodique chandlérien, correspondant à la variation de la longitude sous l'effet de la nutation libre de l'axe de rotation de la Terre (période 1,20 a).

3° Un terme périodique annuel, somme de la nutation forcée et de l'inégalité annuelle de la rotation de la Terre. Alors que le terme chandlérien

est sinusoïdal, le terme annuel se décompose en un grand nombre d'harmoniques.

Les termes périodiques peuvent être séparés de la variation progressive par l'analyse harmonique [*voir* la figure accompagnant la Note ([2])],

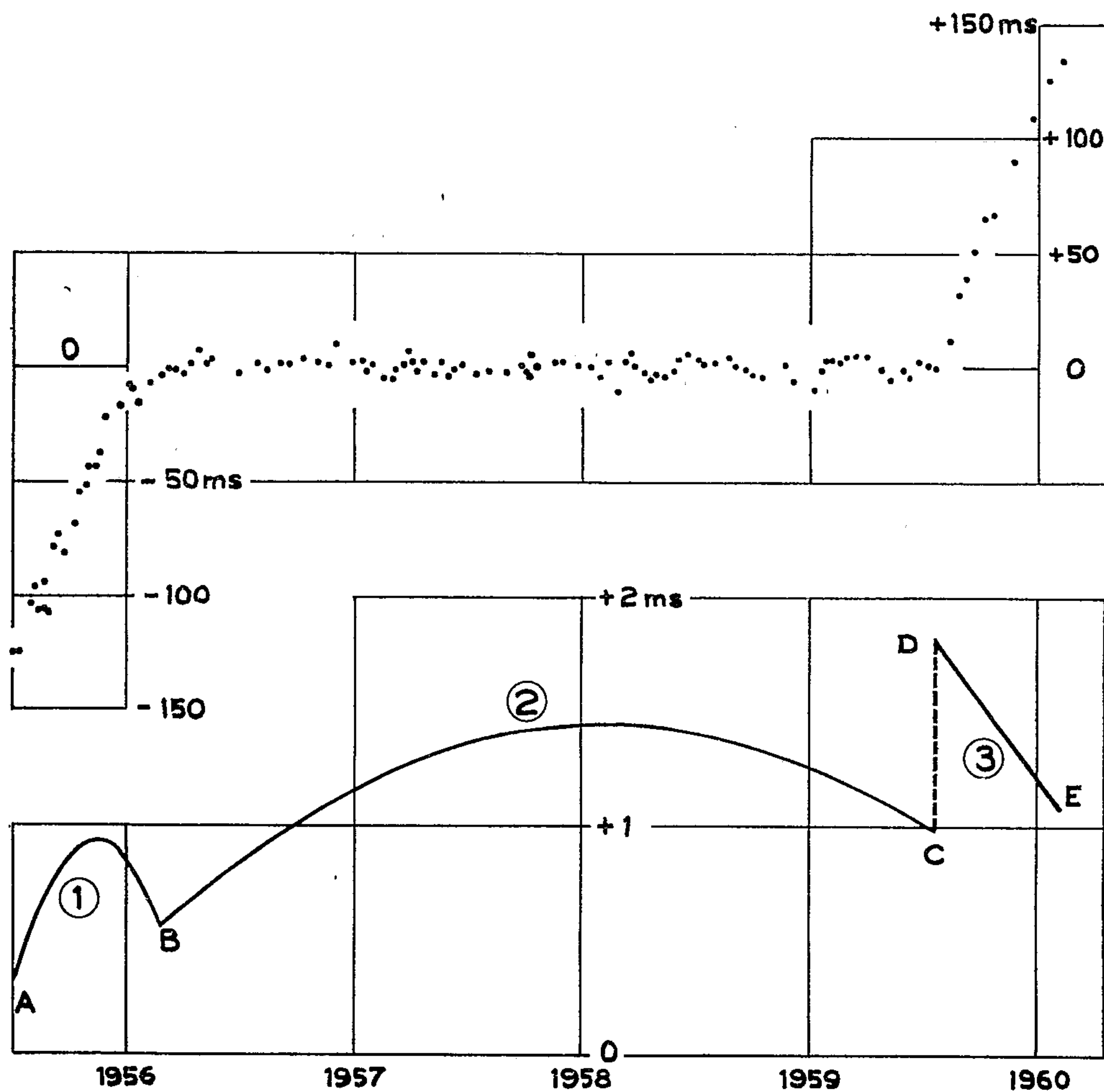



Fig. 1. — En haut, représentation des écarts *a—c*, tous rapportés au régime (2); En bas, variation de l'excès de la durée du jour sur le jour des Éphémérides.

sous la seule condition de les considérer comme rigoureusement périodiques et se répétant par cycles identiques. Lorsque les valeurs des coefficients de Δ ont été déterminées, on obtient aisément les valeurs calculées de Tap et les écarts correspondants *o-c* de la différence Tcs-Tap. On en forme des moyennes de poids égaux (approximativement semi-mensuelles). C'est ainsi qu'a été établie la figure ci-dessus (diagramme de la partie supérieure), pour laquelle on a utilisé le polynome $\Delta_2$ même en dehors de l'intervalle auquel il s'applique. On vérifiera que les écarts *o-c* restent petits (moyenne arithmétique 2,8 ms) entre les dates limites : 1956,15

et 1959,55. (On notera toutefois l'allure systématique des écarts après le mois de février 1958. Les points du graphique dessinent alors des ondulations qui correspondent peut-être à une réalité.)

Il en est tout autrement en dehors de cet intervalle : les points relatifs à la période antérieure à 1956,15 s'écartent beaucoup d'une droite horizontale; il en est de même pour les dates postérieures à 1959,55. Pour rétablir l'accord entre le calcul et l'observation, c'est, de toute évidence, le polynome qu'il faut modifier et non les inégalités périodiques. Si l'on adopte comme origine du temps 1959,50, la partie non périodique de Tcs-Tap exprimée en millisecondes prend l'une des formes suivantes, avant 1959,55 ($\Delta_2$) et après cette date ($\Delta_3$) :

$$\Delta_2 = 689 + 369\tau - 115\tau^2 - 28\tau^3,$$
$$\Delta_3 = 672 + 692\tau - 248\tau^2 \qquad (\tau = t - 1959,50).$$

La différence

$$\Delta_2 - \Delta_3 = 17 - 323\tau + 133\tau^2 - 28\tau^3$$

s'annule pour $\tau = 0,05$, soit approximativement le 21 juillet 1959 (à une dizaine de jours près en plus ou en moins). C'est la fin du régime 2 et le début du régime 3. Les observations du régime 3 couvrant à peine plus d'un semestre, il n'est pas encore possible de déterminer le coefficient du terme du troisième ordre, ni même d'en prévoir le signe.

La durée du jour dépouillé de ses inégalités périodiques se calcule aisément à l'aide des expressions numériques de $\Delta$. [Celle de $\Delta_1$ a été donnée dans la Note (3) sous la notation $\Phi$; son expression numérique doit subir quelques corrections.] La courbe ABCDE de la figure ci-contre représente l'excès du jour terrestre sur le jour du césium, présumé égal au jour des *Éphémérides*. On voit que la durée du jour n'est pas constante sous un même régime, et que son mode de variation change notablement d'un régime au suivant. Vers le 21 juillet 1959, la durée du jour a brusquement augmenté de 0,85 ms. Elle a aussitôt commencé à décroître, de 3,7 μs par jour, et elle est revenue approximativement à la valeur qu'elle avait au début du mois de juillet; mais rien n'indique qu'elle doive en rester là.

Il est possible qu'une discontinuité se soit déjà produite en février 1956 et que le point anguleux B de la figure ne corresponde pas à la réalité. Pour en savoir davantage, il convient d'attendre l'achèvement d'une nouvelle réduction des observations faites avec l'astrolabe prototype, en utilisant des positions améliorées des étoiles fondamentales; mais d'ores et déjà, il paraît certain que la discontinuité de 1956, si elle a eu lieu, n'a pas eu une amplitude aussi considérable que celle de 1959.

J'ai signalé (3) la coïncidence du premier changement de régime et de l'éruption solaire du 23 février 1956, que les spécialistes s'accordent à qualifier d'exceptionnelle. Au cours des années suivantes, on a noté beaucoup d'autres éruptions, souvent intenses, comme il est normal au voisinage d'un maximum de l'activité solaire, mais aucune d'elles n'a provoqué

des phénomènes géomagnétiques aussi remarquables, ni le même afflux de rayonnements corpusculaires. Il semble cependant que les éruptions d'intensité III+ des 10, 14 et 16 juillet 1959 aient donné lieu à des phénomènes terrestres d'une très grande intensité ([4]). L'orage géomagnétique le plus violent (*the most severe*) a commencé le 15 juillet. Selon la *World Warning Agency*, l'indice A de l'activité géomagnétique quotidienne n'avait jamais atteint des valeurs aussi élevées (*unsurpassed*) depuis le début de l'Année Géophysique Internationale. Au sol, on n'a noté aucun renforcement du rayonnement cosmique, et sur ce point, les phénomènes de juillet 1959 diffèrent de ceux de février 1956; mais des sondages à l'altitude de 30 km ont mis en évidence des courants corpusculaires (protons) d'une intensité et d'une durée exceptionnelles. Dans les régions polaires, ce rayonnement persistait encore 11 jours après la troisième éruption, alors que le siège de l'éruption se trouvait depuis plusieurs jours dans l'hémisphère invisible du Soleil. En outre, d'autres sondages ont révélé l'existence de courants de même nature à des latitudes aussi basses que celle de Minneapolis ([5]). Ainsi, deux des manifestations solaires les plus remarquables parmi celles qui se sont produites depuis que la mise en service d'étalons atomiques a permis une analyse très fine des irrégularités de la rotation de la Terre, ont coïncidé avec des changements du régime de cette rotation. Dans les deux cas, le rayonnement corpusculaire d'origine solaire s'est montré exceptionnellement intense.

Les éruptions solaires se traduisent par des perturbations du mouvement orbital des satellites artificiels ([6]). Ces effets paraissent dus, pour une part, à l'échauffement de la haute atmosphère sous l'effet de la radiation solaire (visible et ultraviolette) et de la diminution de la densité du milieu résistant où se meut le satellite; pour une autre part, à des phénomènes électromagnétiques tels que l'action du courant corpusculaire sur la charge portée par le satellite ou sur le milieu ionisé ambiant. Si les fluctuations de la durée du jour, dont il n'existe encore aucune théorie satisfaisante, sont réellement commandées par l'activité solaire génératrice de courants corpusculaires, c'est vraisemblablement l'électromagnétisme seul qui fournira l'explication de ces variations, car les effets thermiques n'intéressent qu'une fraction infime de la masse de la Terre, et l'on peut douter qu'ils soient capables d'altérer la durée du jour de façon perceptible.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2254.
(2) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 206.
(3) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2061.
(4) *Nat. Acad. Sc.* (*U. S. A.*), I. G. Y. Bull. n° 31, janvier 1960, p. 13.
(5) Communications présentées au Symposium sur la recherche spatiale, Nice, janvier 1960, par J. R. Winckler et par Anderson.
(6) L. G. Jacchia et R. E. Briggs, *Smith. Obs. Spec. Report* n° 18, 4 octobre 1958; R. Jastrow, *Scientific American*, août 1959.

(*Observatoire de Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la constitution et la signification de la roche appelée « konglomeratische Mergel » dans la zone bétique (Andalousie, Espagne).* Note (*) de M^lle **Solange Duplaix** et M. **Paul Fallot**.

Des Notes récentes ont apporté quelques données nouvelles sur les massifs de la Sierra Nevada et de la Sierra de Filabres ([1]). Depuis les travaux de H. A. Brouwer et de ses élèves, on y distingue trois ensembles superposés, savoir : le plus profond, formé par les puissants micaschistes de la Sierra Nevada, un second complexe, encore cristallophyllien et comportant des marbres, auquel on a conservé temporairement le nom de Mischungszone, et un troisième, formé de Trias « alpin » non métamorphique, dit des Alpujarrides.

Les auteurs hollandais ont, dès l'origine, mentionné une formation énigmatique qui apparaît sporadiquement dans les deux ensembles supérieurs. Ils l'ont baptisée du nom de « konglomeratische Mergel ». On a, depuis, adopté ce terme parce que, ne sachant pas bien ce que c'est, on ne peut en trouver une traduction correcte. Mais il convient de noter d'emblée que, si cette roche contient des éléments clastiques, ce n'est ni une marne ni un conglomérat.

Elle est en partie calcaire, hétérogène, jaunâtre, couleur de rouille, souvent poreuse sans être vacuolaire. Elle se présente en masses lenticulaires, irrégulières, de quelques décimètres à 10 ou 20 m de puissance, un peu à la manière des cargneules, mais n'est jamais en bancs continus. Quelquefois interstratifiée, elle peut aussi se trouver insérée mécaniquement dans des accidents tectoniques. Dans un seul cas, à notre connaissance, elle se présente sous l'aspect d'un filon clastique, dans les micaschistes, au Sud-Est de Rejano.

Assez fréquente dans la Mischungszone, et aussi dans les schistes phylliteux de la base des éléments alpujarrides, elle n'est jamais associée, sinon mécaniquement, aux schistes métamorphiques de la série de la Sierra Nevada.

Comme il résulte, en particulier, des travaux de Zermatten ([2]) et des Notes récentes précitées, la Mischungszone est formée, dans sa partie inférieure, de schistes cristallophylliens plus ou moins feldspathiques, avec rares et minces passées de marbres. C'est vers le haut, où les bancs de marbres se multiplient, toujours enserrés dans des micaschistes, avec ou sans grenats, ou associés à des gneiss, qu'apparaissent les « konglomeratische Mergel » en contact, tantôt avec les marbres, tantôt avec les schistes cristallins.

Lorsque les « konglomeratische Mergel » sont liées à la série alpujarride, on les trouve essentiellement dans les schistes phylliteux violets qui sont stratigraphiquement subordonnés aux calcaires et dolomies du Trias moyen

et supérieur. Du fait de cette position et parce qu'ils contiennent des lentilles de gypse, ces schistes phylliteux sont attribués avec vraisemblance au Werfénien. Les lentilles de « konglomeratische Mergel » qui s'y observent, accompagnent quelquefois le gypse, ou alternent avec lui, ou existent seules.

Sous un aspect général très constant, cette roche énigmatique est variée dans le détail et les géologues hollandais y voient tantôt des mylonites, tantôt une formation sédimentaire. Au microscope il s'agit d'un agrégat hétéroclite de minéraux assez variés, de débris de mica ou de phyllites, réunis par un ciment de calcite et de dolomie souvent recristallisées. Les études pétrographiques menées par ces auteurs n'ont jamais abouti à des conclusions précises. Les coupes minces examinées n'ont pas davantage permis d'en définir les conditions de dépôt ou de formation, mais il apparaît nettement qu'aucun des minéraux inclus n'est de néo-formation.

Le recours à des laboratoires spécialisés dans l'étude des roches sédimentaires est demeuré vain.

M^lle A. Faure-Muret eut l'idée d'attaquer ces roches à l'acide. Il apparut alors que la dissolution des carbonates, recristallisés ou à l'état de débris, libère un résidu constitué par des grains de minéraux lourds, de quartz, de micas, de phyllites et autres constituants insolubles.

Les « konglomeratische Mergel » n'ont pas du tout les caractères de roches sédimentaires plus ou moins clastiques, mais par leur constitution, par leur mode de gisement se présentent plutôt comme des résidus de dissolution de masses sédimentaires solubles qui, elles, ont contenu des éléments clastiques. Les débris minéraux que nous isolons, après dissolution dans HCl, durent se trouver primitivement incorporés à la roche sédimentaire originelle et sont aujourd'hui emprisonnés dans la « Konglomeratische Mergel », dont la pâte est formée de carbonates secondaires recristallisés.

Nous ne savons pas quelle fut la partie soluble de la roche primitive.

Si elle avait simplement consisté en sulfate de chaux, on ne comprendrait pas pourquoi le gypse est conservé en lentilles au voisinage même de paquets de « konglomeratische Mergel », qui sont supposés être des résidus de la dissolution de ce même minéral. Il paraît plus probable que l'élément soluble ait été un chlorure ou une association de chlorures et de sulfates, mais c'est là pure hypothèse.

En tout cas notre roche résiduelle, par sa compacité, par l'absence de vacuoles, implique ceci que la disparition des éléments solubles a dû s'accompagner d'une concentration de ce qui en restait, de recristallisation des carbonates, puis de compressions, quelquefois accompagnées d'un léger métamorphisme.

Si son origine demeure sujette à discussion, cette roche ambiguë peut quand même nous apporter des données intéressantes. En effet, l'étude minéralogique et statistique de ses éléments clastiques insolubles semble

jeter des lueurs sur la constitution géologique des terres émergées dont ils provinrent par lessivage. Considérée sous cet angle, cette formation paraît présenter un indéniable intérêt parce qu'elle fait apparaître un facteur nouveau dans la constitution géologique de la région.

On sait que les trois ensembles bétiques superposés des schistes de la Sierra Nevada, de la Mischungszone et des Alpujarrides affleurent aujourd'hui sur de vastes surfaces et que les deux termes inférieurs occupent, en profondeur, une étendue bien supérieure encore, mesurant plus de 40 km de large et 300 de long.

Les « konglomeratische Mergel » existant dans les deux séries supérieures, il importait de savoir, d'une part si elles diffèrent selon leur appartenance à l'une ou à l'autre, d'autre part si leurs éléments clastiques proviennent des schistes de la Sierra Nevada ou du Crystallophyllien de la Mischungszone elle-même.

L'une de nous (S. D.) a examiné 26 échantillons dont, à titre de comparaison, quelques vraies cargneules des Alpes ou d'Afrique du Nord.

Ce premier essai n'a porté que sur des prélèvements de 10 à 20 g, dont le résidu insoluble a varié de 22 à 39 %. Malgré ce faible volume et le petit nombre de prises d'essai, des caractères très nets purent être mis en évidence.

Les échantillons provenant de divers secteurs de la Mischungszone présentent tous une composition analogue, caractérisée par de la tourmaline incolore ou faiblement pléochroïque, du rutile, du feldspath, de la chlorite, du mica noir quelquefois incolore (phlogopite), du mica blanc (rare) et du quartz qui peut être bipyramidé. La hornblende est très rare. Les grains sont en général faiblement émoussés.

Quatre autres concentrés proviennent de roches dont la position au contact de la Mischungszone et du Werfénien alpujarride rend le rattachement tectonique incertain. Ils ont montré, outre de petits fragments de micaschistes et de roches phylliteuses, des associations minérales analogues caractérisées en particulier par les mêmes tourmalines, les mêmes micas, noirs et quelquefois incolores, du rutile, du quartz, de la chlorite, du chloritoïde (très rare) ([3]).

Cinq échantillons proviennent indubitablement du Werfénien alpujarride. Ils présentent encore, sauf un, de la tourmaline incolore ou faiblement pléochroïque, du rutile, un mica noir faiblement coloré, du mica blanc, du zircon, du sphène, du feldspath et du quartz émoussé, exceptionnellement de l'enstatite. En outre, s'ajoute de la pyrite en cubes et en dodécaèdres.

Tous les concentrés ont ainsi en commun cette tourmaline incolore ou à faible pléochroïsme, qui paraît très caractéristique, et les autres minéraux en proportions variables s'y retrouvent aussi. La pyrite est particulièrement fréquente dans les échantillons du Werfénien alpujarride et ses caractères s'accordent bien, selon M. Orcel, avec l'âge triasique de la forma-

tion encaissante, quoique la possibilité d'une néoformation à une époque quelconque ne soit pas exclue.

Sur le total des concentrés, quatre présentent, par l'association et le faciès des minéraux, un air de famille très net. Ils correspondent, pour l'un d'entre eux, à une « konglomeratische Mergel » certainement alpujarride. Les trois autres font partie du lot signalé ci-dessus comme d'attribution tectonique douteuse; mais cet air de famille serait peut-être un argument pour les rapporter aussi au complexe werfénien alpujarride.

D'une manière générale, nous sommes enclins, dans l'état actuel de notre enquête, à penser que les étroites ressemblances des concentrés alpujarrides et de la Mischungszone soulignent une parenté géologique entre les deux formations et leur confèrent en quelque sorte un caractère commun. C'est donc du lessivage des mêmes formations cristallophylliennes que paraissent être provenus les minéraux de toutes ces roches résiduelles.

De quelles formations cristallophylliennes ? Appartiennent-elles à l'une ou à l'autre des séries bétiques, telles que nous les connaissons ?

Pour chercher un premier élément de réponse à cette question, on a prélevé et broyé divers échantillons des roches — d'ailleurs peu variées — qui appartiennent aux deux séries métamorphiques afin de comparer, en des états analogues, leurs constituants minéralogiques à ceux des concentrés provenant des « konglomeratische Mergel ».

Le résultat est frappant en ceci que ces broyats sont nettement différents de nos concentrés. Ceux qui proviennent de roches de la série de la Sierra Nevada comportent beaucoup de chloritoïde [4] et de grenats. La tourmaline plus ou moins rare est toujours très colorée et de pléochroïsme accusé. Les roches de la Mischungszone — micaschistes, gneiss et aplites écrasées — ont fourni pareillement du chloritoïde, des grenats abondants et des tourmalines très colorées, avec accessoirement du zircon et de l'apatite.

Le nombre des prélèvements et des comparaisons auxquels nous avons pu nous livrer est évidemment trop faible pour apporter une certitude. Mais il n'en ressort pas moins cette notion que ce ne sont très probablement des affleurements *ni* de la Mischungszone, *ni* des schistes de la Sierra Nevada qui ont fourni les minéraux accumulés dans les « konglomeratische Mergel ».

Il faut en conclure que ces matériaux proviennent d'ailleurs, avec ce corollaire que, faiblement émoussés, ils n'ont pas subi un important transport. Mais on n'a aucune possibilité d'en préciser l'origine, puisque nulle autre formation cristallophyllienne n'existe dans la région. Tout au plus est-on fondé à penser, vu l'allure tectonique des Cordillères bétiques, qu'ils ont pu provenir de terres émergées situées plus ou moins loin au Sud des chaînes actuelles.

La quasi-identité des concentrés obtenus des « konglomeratische Mergel » werféniennes des Alpujarrides et de la Mischungszone, dont l'âge n'est pas

défini, indique que lors du dépôt du sédiment originel ce furent les mêmes formations cristallophylliennes qui se trouvèrent à l'origine de ces apports. Si la base du Werfénien alpujarride repose sans hiatus tectonique sur son substratum, cela revient à dire que l'érosion de ce cristallophyllien a débuté à une époque anté-triasique indéterminée (celle du dépôt des couches de la Mischungszone) et s'est poursuivie jusqu'à la fin du Werfénien, ce qui, impliquant une très longue durée, est assez peu satisfaisant.

On sait que l'École de H. A. Brouwer attribue théoriquement une partie de la Mischungszone au Trias. Dans ce cas, le lessivage du territoire cristallophyllien qui fournit les minéraux clastiques de toutes ces « konglomeratische Mergel » n'aurait duré que pendant une partie des temps triasiques, hypothèse qui paraît mieux s'accorder avec les caractères à la fois très constants et particuliers que nous venons d'y mettre en évidence.

Dans ce cas, il faut admettre que les Alpujarrides sont charriées sur la Mischungszone, notion conforme aux conceptions de nos confrères hollandais, mais qui est rejetée par beaucoup de géologues.

Les minéraux étudiés proviendraient alors de terre émergées qui ont pu avoisiner les bassins de sédimentation des deux séries *avant* leur transport tectonique.

*Conclusion.* — Bien que l'interprétation des « konglomeratische Mergel » comme une formation résiduelle soit hypothétique, l'étude des particules insolubles à l'acide qui y sont incluses et l'analyse minéralogique de leurs constituants semble promettre des résultats. Les essais mentionnés ici n'ont pas seulement une signification statistique ou de curiosité. Ils montrent que par cette méthode on peut se faire une idée des roches qui affleuraient au voisinage du bassin où se sont déposés et les sédiments originels aujourd'hui disparus ou transformés, et les éléments clastiques qui, ultérieurement remaniés, font aujourd'hui partie des « konglomeratische Mergel ».

Par extension, il s'avère possible d'étudier les cargneules, selon le même procédé. Celles-ci, dans les exemplaires alpins ou nord-africains, n'ont comporté, soit dit en passant, qu'une infime proportion de minéraux lourds; mais cela ne veut pas dire que d'autres cas ne puissent être plus révélateurs.

Quant au problème du Bétique, si nous n'avons pu examiner qu'un nombre trop réduit d'échantillons pour qu'on puisse en tirer des conclusions formelles, au moins la méthode nous a-t-elle ouvert un nouveau champ de recherches. Elle apporte, dans des difficultés stratigraphiques et tectoniques que ne vient alléger aucune ressource paléontologique [1], un élément d'appréciation qui, si nous n'osons le dire tectoniquement déterminant, met en évidence une parenté formelle entre la série métamorphique de la Mischungszone et celle, non transformée, des Alpujarrides. Celle-ci étant triasique il y a des chances pour que, comme le veut l'École de Brouwer, celle-là le soit aussi, et qu'une surface de contact anormal les sépare.

Ces résultats montrent enfin que les terres émergées d'où proviennent les éléments clastiques de ces « konglomeratische Mergel » comportaient une série cristallophyllienne différente de celles de la zone bétique.

Nous pensons logique d'imaginer qu'elles se situaient en dehors et au Sud de la partie méridionale de la Péninsule.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) Mlle A. Faure-Muret, M. M. L. Solé, J. M. Fontboté et P. Fallot, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3247, 3375 et 3655; 249, 1959, p. 9.

(2) H. L. J. Zermatten, *Geologische Onderzoekingen in de Randzone van het venster der Sierra Nevada, Thèse*, Delft, 1929.

(3) Vu le faible volume des échantillons traités, le mot rare ne doit être pris que dans un sens relatif.

(4) Il faut rappeler que Zermatten (2) signale en certains secteurs de la Mischungszone d'assez abondants chloritoïdes, mais plus rarement dans la série de la Sierra Nevada où, d'ailleurs, ils apparaissent moins aisément en plaques minces.

MÉTHODOLOGIE. — *Groupements de problèmes et théories unitaires.* Note de M. **Georges Bouligand.**

Parti à tirer de la mathématisation des phénomènes hydrodynamiques. Exemples discontinus de transformations conservant les volumes. Exemples théoriques de mouvements turbulents avec diffusion totale. Un thème unitaire. Conclusions.

1. Je reprends l'épistémologie *problèmes-synthèse* ou (PS), après avoir montré les appuis qu'elle donne au début d'une recherche mathématique [1]. Mon objectif s'élargit en abordant les *théories unitaires*. Le projet d'unir en une synthèse cosmique la gravitation, l'électromagnétisme, la fission s'est précisé par la physique stellaire. Sans prospecter à ce titre, j'examine un autre thème, tout à notre portée, où les chances d'unité sont pourtant précaires : il s'agit d'aspects bien connus pour le mouvement de liquides, pratiquement incompressibles et à faible viscosité. L'eau est du nombre. Le fait de régimes instables excluant tout déterminisme vient ruiner les calculs opérant aux faibles vitesses, en ne permettant qu'un outillage statistique, et ainsi des prévisions incomplètes.

2. La démarcation intervenant alors va de pair avec une autre, affectant le thème purement géométrique, dans un $R^3$ : *transformations conservant les volumes*. En vertu de l'épistémologie (PS), ladite étude visera d'abord à compléter l'invariance demandée par d'autres conditions dégageant un problème avec solution unique. C'est possible, je l'ai montré [2], par recours à des *fibrages* dont le mécanisme apparaît aisément quand on prend pour les transformations cherchées des correspondances ponctuelles biunivoques, donnant lieu sur toute l'étendue de deux domaines coupés par une d'entre elles, à des dérivées premières continues. Mais on peut varier un tel fibrage pour atteindre, comme limite des précédentes, une autre correspondance opérant entre ensembles et provoquant des mutations dimensionnelles, au détriment de la biunivocité ponctuelle. Or, en renonçant aux fibres, on s'élève à des cas plus généraux dont l'exemple suivant éveillera l'idée.

3. On soumet l'ensemble $[0 < x < 1,\ 0 < y < 1,\ 0 < z < 1]$ à une transformation du type $X = f(x)$, $Y = f(y)$, $Z = f(z)$ où l'opération $f$ remplace le développement binaire

$$\xi = 0,\ a_1 a_2 a_3 a_4 a_5 a_6 \ldots \qquad \text{par} \quad f(\xi) = 0,\ a_2 a_1 a_4 a_3 a_6 a_5 \ldots,$$

$\xi$ égalant tour à tour $x$, $y$, $z$. On pourrait à cette fin composer des *transformations élémentaires* (TE) n'échangeant chacune, dans $\xi$, que les chiffres d'une tranche $a_{2j-1} a_{2j}$ et distinguer le cas de (TE) en nombre fini du cas de (TE) en suite infinie, ayant pris toujours ces (TE) distinctes et dans leur ordre naturel. Dès lors, on établit que, $x$ décrivant sur son domaine $0<x<1$ un ensemble mesurable, il en va de même pour son image $f(x)$ ou pour son

image après toute suite, finie ou non, de nos (TE), ledit ensemble *conservant même mesure*. Tous ces opérateurs $\omega(x)$, livrés par les (TE) donnent des solutions discontinues, positives et conservant la mesure, de l'équation fonctionnelle

$$\omega(\omega(x)) = x,$$

laquelle admet aussi des solutions continues qui, mise à part $\omega = x$, ne conservent plus la mesure. On les déduit du système $u = \omega(x)$, $x = \omega(u)$, auquel ne peut satisfaire une courbe du plan $x$, $u$ qu'en étant symétrique par rapport à $x = u$ et en n'ayant qu'un point commun avec chaque droite $x =$ Cte (donc aussi $u =$ Cte), la pente ou ses limites d'indétermination étant partout $< 0$.

4. Ne retenons que les solutions discontinues déduites des (TE), et entre autres, celles déterminant sur les axes des fonctions $f_1(x)$, $f_2(y)$, $f_3(z)$ avec ensemble de discontinuités partout dense ([3]), ce qui englobe le cas initial du n° 3, $f_1 = f_2 = f_3 = f$. Par *produit direct*, on obtient une transformation en lui-même du cube unité $\Gamma$, laquelle conserve les volumes et réalise dans le cube une dispersion totale de tout parallélépipède intérieur d'arêtes parallèles à celles de $\Gamma$. En définitive $f_1$, $f_2$, $f_3$ qu'on pourrait tirer pareillement d'une autre base de numération proviennent d'une catégorie simple, avec coefficients de Fourier sur le segment $(0, 1)$ accessibles par l'intégrale de Riemann : d'où, série de Fourier sommable C 1 (théorème de Fejer) avec somme au milieu des deux points limites, gauche et droit, sur chaque ordonnée du diagramme de $f_i$. Le choix $f_1 = f_2 = f_3 = f$ répond à celui de la base 2 (minimale) et d'une *condition maximale*, emploi de toutes les (TE), qui jointe à la réversibilité, peut aboutir à l'énoncé d'un problème $\Pi(f)$ dont la transformation $X = f(x)$, $Y = f(y)$, $Z = f(z)$ serait la seule solution. Mais plus ou moins factice déjà dans ce cas privilégié, le problème $\Pi(f)$ est remplacé, dans le cas envisagé au début de l'actuel paragraphe 4, par un autre $\Pi(f_1, f_2, f_3)$, dont l'énoncé requiert la condition suivante : sur chacun des axes, disons $O\xi_i$, la $f_i$ correspondante est *donnée* par un nombre $\theta_i$ entre 0 et 1 ; chaque chiffre $\gamma_{ij}$ du développement binaire de $\theta_i$, ayant le rang $j$, indique si la tranche de rang $j$ de $f_i$ doit être ou non inversée (la négative advenant pour $\gamma_{ij} = 0$). Ce recours obligé à trois valeurs réelles $\theta_1$, $\theta_2$, $\theta_3$ dans l'énoncé de $\Pi(f_1, f_2, f_3)$, arbitraires entre 0 et 1, est solidaire du fait que l'ensemble des $f_i$ a la puissance du continu.

L'étude à cette étape des caractères (éventuels...) d'un problème de la catégorie désirée avec solution unique montre déjà les aspects inhabituels qu'il peut offrir en son libellé. Pour gagner encore en généralité, il faudrait rompre avec les fonctions numériques d'une variable et monter les degrés d'une classification du genre inauguré par René Baire. Cela, en aggravant encore la difficulté de séparer les problèmes $\varpi$ *à solution unique* et plus encore, de construire chaque fois cette dernière. La récur-

rence finie pouvant elle-même être tenue pour insuffisante, il serait utopique de concevoir une théorie permanente de la résolution des $\varpi$.

5. Dans l'esprit de l'épistémologie (PS), la mathématisation est chose *en devenir*, ce qui nous ramène au premier alinéa du n° 4, en vue d'en transposer les *résultats effectifs* sur le plan *cinématique*. A cette fin, posant

$$g_i(\xi, t) = \xi \cos^2 t + f_i(\xi) \sin^2 t \qquad (\text{pour } i = 1, 2, 3),$$

où $t$ est le temps, on obtient divers modèles (chacun lié à un vecteur $f_1$ $f_2$, $f_3$) pour un mouvement d'un *fluide incompressible* avec *diffusion totale*, ce qui subsiste en attribuant pour coefficients à $\xi$ et $f_i$ dans $g_i$, deux fonctions positives et continues de $t$ (supplantant $\cos^2$, $\sin^2$) avec 1 pour somme (choix semblable et indépendant pour chaque composante). Quand les trois fonctions de $t$, coefficients respectifs de $x$, $y$, $z$, sont dérivables, une transformation infinitésimale (Ti) intervient.

6. A titre comparatif, je prends maintenant un groupement G bien différent de ceux des n$^{os}$ 2 à 5 inclus. Envisageant dans $R^3$ pour un domaine borné quelconque $\Omega$ les fonctions harmoniques à énergie bornée dans $\Omega$, je retiens pour G celui qui donne lieu au théorème de Zaremba-Nikodym (4). Au moyen des fonctions de carré sommable et de l'espace hilbertien, est alors édifiée une *théorie unitaire* englobant en particulier les problèmes du type Dirichlet et ceux du type Neumann (dérivée normale). La différence profonde des conditions annexes devant accompagner l'harmonicité du champ de gradients ayant rôle d'élément inconnu réside en ce que les dites conditions n'interviennent en fait qu'à la frontière tandis qu'en s'en tenant à la conservation des volumes (moins astreignante que l'harmonicité) et traduisant cette conservation par les Ti, les conditions annexes sont requises à l'intérieur.

7. Grâce à la confrontation du n° 6 et des précédents, il apparaît que la rupture observée en hydrodynamique entre les mouvements laminaires et ceux où intervient la turbulence (5) s'accompagne au moins d'une zone de démarcation où s'amenuise progressivement le champ d'efficacité des recherches purement mathématiques visant la conservation des volumes, recherches qu'on pouvait légitimement espérer rattacher à des méthodes permanentes. Mais on renonce vite à *conditionner et construire!*

Bien entendu, partant de telles constatations, il serait vain de prétendre arbitrer en des champs plus larges et en particulier, à propos de théories unitaires d'ordre cosmique. Des tentatives de ce genre ont toujours veillé, dans leurs principes originels, à maintenir un accord avec d'autres théories à objectifs plus restreints, celle de la relativité généralisée, celle des quanta, aussi bien qu'avec les propriétés du champ électromagnétique. Malgré quoi, on ne peut dire d'emblée si l'effort synthétique déployé dans cet esprit pourra connaître un succès total ou seulement l'obtenir sous condition : ne faudrait-il pas s'en tenir à un secteur d'espace-temps où serait acquis l'actuel état de régime du système solaire, et où, quant aux annexions

spatiales, on se contenterait d'englober des étoiles assez proches ? Chaque extension notable du champ ne pourrait-elle alors exiger un schème nouveau ? On peut toujours se rabattre sur un schème n'ambitionnant rien autre qu'une approximation valable, mais ainsi ne pourrait-il se compliquer jusqu'à devenir par trop disparate ? Peut-être faudrait-il alors, gardant un sens de l'universel et acceptant d'autres restrictions, ne retenir au-delà des principes généraux, que des interdépendances entre constantes physiques ? Tout, à cet égard, reste encore à trancher.

(1) G. Bouligand, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1161.
(2) *Annali di Matematica*, 4e série, 48, 1959, p. 353-359.
(3) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2452.
(4) O. Nikodym, *J. Math. pures et appl.*, 9e série, 12, 1933, p. 95-108.
(5) Les effets de capillarité peuvent compliquer les recherches sur les régimes réguliers, mais sans appeler en principe un appareil mathématique différent, sauf peut-être à la séparation de gouttes. Pour la turbulence, *cf.* J. Bass, *J. Math. pures et appliquées*, 9e série, 37, 1958, p. 173.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS

ALGÈBRE. — *Systèmes multiplicatifs de relations. Boucles quasi associatives.* Note (*) de M. **Abraham Ginzburg**, présentée par M. Gaston Julia.

Comme exemples d'images homomorphes de N × N (groupoïde de Brandt d'ordre 1) qui sont des boucles IP [1], on connaissait uniquement des groupes. Ici on montre l'existence de telles boucles, dites QA (quasi associatives) qui sont effectivement non associatives, la plus petite boucle de ce genre étant d'ordre 8. Il y a des boucles IP qui ne sont pas QA.

1. Désignons par $\mathcal{R} = \{ R_i \}$ un système de relations sur un ensemble non vide N ($R_i \subset N \times N$) satisfaisant :

$$\emptyset \notin \mathcal{R}, \tag{1}$$

$$R_i \neq R_j \Rightarrow R_i \cap R_j = \emptyset, \tag{2}$$

$$R_i R_j \neq \emptyset \Rightarrow (\exists R_k)\,(R_k \supset R_i R_j), \tag{3}$$

et muni de la multiplication généralisée [2],

$$R_i . R_j = R_k \Leftrightarrow R_k \supset R_i R_j \neq \emptyset. \tag{4}$$

Les conditions (1)-(3) assurent que $\mathcal{R}$, avec la multiplication (4), est un système multiplicatif univalent. Si, en outre,

$$R \in \mathcal{R} \Rightarrow R^{-1} \in \mathcal{R}, \tag{5}$$

$\mathcal{R}$ sera dit un système symétrique de relations $\mathcal{R}_s$ [3]. Dans la suite l'indice $s$ désigne la symétrie et l'indice $c$ la complétion ou clôture multiplicative du système. Si

$$\bigcup_{R_i \in \mathcal{R}} R_i = N \times N, \tag{6}$$

c'est-à-dire si $\mathcal{R}$ couvre N × N, et donc est une partition, nous dénotons $\mathcal{R}$ par $\mathfrak{T}$. Toute $\mathfrak{T}$ est une image homomorphe de N × N [2].

2. Un $\mathcal{R}_{sc}$ possède une unité bilatère $R_e = \Delta_N$ (ou $R_e \supset \Delta_N$), et

$$R_i . R_i^{-1} = R_i^{-1} . R_i = R_e \qquad (R_i \in \mathcal{R}_{sc}).$$

Dans $\mathcal{R}_s$ l'existence de $R_i . R_j$ entraîne

$$R_i^{-1} . (R_i . R_j) = R_j \qquad \text{et} \qquad (R_i . R_j) . R_j^{-1} = R_i,$$

et chacune des six équations suivantes entraîne les cinq autres :

$$R_i . R_j = R_k; \quad R_i^{-1} . R_k = R_j; \quad R_k . R_j^{-1} = R_i;$$
$$R_j^{-1} . R_i^{-1} = R_k^{-1}; \quad R_k^{-1} . R_i = R_j^{-1}; \quad R_j . R_k^{-1} = R_i^{-1}.$$

THÉORÈME 1. — *Un système symétrique complet de relations* $\mathcal{R}_{sc}$ *est une boucle* IP, *et chaque boucle* IP *peut être représentée par un* $\mathcal{R}_{sc}$ (⁴).

THÉORÈME 2. — *Une* $\mathfrak{T}_c$ *associative possédant un élément idempotent unique* $R_e$ *est un groupe* (⁵).

*Démonstration du théorème* 2. — L'unicité de $R_e$ entraîne $R_e \supset \Delta_N$ et

$$R_i . R_e = R_e . R_i = R_i \qquad (R_i \in \mathfrak{T}_c).$$

$\mathfrak{T}_c$ est symétrique : en effet, si $(x; y)$, $(z; u) \in R_i$; $(y; x) \in R_j$; $(u; z) \in R_k$ $(x, y, z, u \in N)$, alors

$$R_j = R_j . R_e = R_j . (R_i . R_k) = (R_j . R_i) . R_k = R_e . R_k = R_k;$$

$\mathfrak{T}_c$ est donc une $\mathfrak{T}_{sc}$; d'après le théorème 1 c'est une boucle IP et, par conséquent, en raison de l'associativité, un groupe.

Les théorèmes 1 et 2 précisent ou complètent des résultats connus. Dans la section suivante, nous montrerons qu'*il y a des boucles* IP *qui sont des* $\mathfrak{T}_{sc}$ *sans être des groupes.*

3. Voici une $\mathfrak{T}_{sc}$ d'ordre 8 (sur un ensemble N du cardinal 5) qui est effectivement non associative :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $v$ | 3 | 2 | 1 | 0 |
| $u$ | 2 | 1 | 0 | β |
| $y$ | 1 | 0 | 3 | 2 |
| $x$ | 0 | 3 | 2 | 1 |
| 0 | $x$ | $y$ | $v$ | $u$ |

$$(R_x . R_u) . R_x = R_2 . R_x = R_v,$$
$$R_x . (R_u . R_x) = R_x . R_1 = R_y.$$

Évidemment ce n'est possible que dans une table de multiplication normale généralisée (²) (où l'on se limite aux relations qui sont 1 — 1), l'ordre de $\mathfrak{T}_{sc}$ étant plus grand que le cardinal de N. Autrement $\mathfrak{T}_{sc}$ devrait être un groupe d'après la règle du rectangle (²). Plus généralement on a le

THÉORÈME 3. — *A tout groupe (fini ou infini)* $\mathfrak{G}$ *d'ordre* $n \geqq 5$ *et à* $Z_4$ *correspond une* $\mathfrak{T}_{sc}$ *qui n'est pas un groupe et qui contient le groupe* $\mathfrak{G}$ *comme sous-boucle normale d'index* 2.

*Démonstration.* — 1° S'il existe dans $\mathfrak{G}$ un élément $a$ d'ordre $\geqq 3$, $\mathfrak{G}$ contient au moins trois éléments distincts $a$, $a^{-1}$, $b\,(\neq e)$. A partir de la table de multiplication normale de $\mathfrak{G}$ :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| . | | | | |
| $b$ | | | $e$ | |
| $a^{-1}$ | | $e$ | | |
| $a$ | $e$ | | | |
| $e$ | $a^{-1}$ | $a$ | . | . |

on peut construire une $\mathfrak{T}_{sc}$ qui est une table de multiplication normale généralisée

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| . | | | | | $e$ |
| $x_4$ | $b$ | | | $e$ | |
| $x_3$ | $a^{-1}$ | | $e$ | | |
| $x_2$ | $a$ | $e$ | | | |
| $x_1$ | $e$ | $a^{-1}$ | $a$ | | |
| $e$ | $x_1$ | $x_2$ | $x_4$ | $x_3$ | . |

avec

$$(R_{x_1}.R_a).R_{x_1} = R_{x_2}.R_{x_1} = R_{a^{-1}},$$
$$R_{x_1}.(R_a.R_{x_1}) = R_{x_1}.R_{x_4} = R_b.$$

2° Si pour chaque $a \in \mathfrak{G}$, $a^2 = e$, $\mathfrak{G}$ contient le sous-groupe $Z_2 \times Z_2 \times Z_2 = \{A, B, C, D, E, F, G, e\}$ d'ordre 8. Dans ce cas la $\mathfrak{T}_{sc}$ est

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| . | | | | | | | $e$ |
| $x_6$ | D | A | E | G | F | $e$ | |
| $x_5$ | E | G | D | A | $e$ | F | |
| $x_4$ | C | F | B | $e$ | A | G | |
| $x_3$ | F | C | $e$ | B | D | E | |
| $x_2$ | B | $e$ | C | F | G | A | |
| $x_1$ | $e$ | B | F | C | E | D | |
| $e$ | $x_4$ | $x_6$ | $x_5$ | $x_1$ | $x_3$ | $x_2$ | . |

avec

$$(R_{x_4}.R_{x_5}).R_{x_2} = R_F.R_{x_2} = R_{x_3},$$
$$R_{x_4}.(R_{x_5}.R_{x_2}) = R_{x_4}.R_G = R_{x_6}.$$

(Pour les groupes $Z_2$, $Z_3$ et $V_4$ toute complémentation de cette nature mène à un groupe.)

Il y a aussi d'autres types de boucles IP qui sont des $\mathfrak{T}_{sc}$. Ainsi on peut compléter le système non-associatif engendré par un seul générateur (représenté en [2] ([2])) par introduction successive d'autres générateurs pour obtenir en fin du compte une $\mathfrak{T}_{sc}$.

4. Les boucles IP possédant une représentation par une $\mathfrak{T}_{sc}$ sont dites quasi-associatives (QA). Une boucle IP n'est pas nécessairement QA.

*Condition.* — Dire qu'une boucle IP, $\mathcal{L}$, est QA est la même chose que dire qu'elle contient un sous-ensemble $\mathcal{D} = \{d_x, d_y, d_z, \ldots\}$ tel que pour chaque triple

(7) $$d_x, d_y, d_z \in \mathcal{D}: \quad (d_x^{-1} d_y)(d_y^{-1} d_z) = d_x^{-1} d_z;$$

pour chaque couple

(8) $$f_i, f_j \in \mathcal{L}: \quad \exists d_x, d_y, d_z \in \mathcal{D} \quad \text{tels que} \quad f_i = d_x^{-1} d_y, \qquad f_j = d_x^{-1} d_z.$$

COROLLAIRE. — *Soit* $\mathcal{L}$ *une boucle* IP *et* $\mathcal{L}'$ *une sous-boucle propre de* $\mathcal{L}$. Si $\exists\, m, n \ni \mathcal{L}$ *tels que* $(mn)\,p = m\,(np) \Rightarrow p \in \mathcal{L}'$ *alors* $\mathcal{L}$ *n'est pas* QA.

On peut ainsi montrer par exemple que la (plus petite) boucle commutative de Moufang (d'ordre 81) n'est pas QA.

Le $\mathcal{D}$ de la condition ci-dessus peut servir de colonne quelconque dans

une table de multiplication normale généralisée représentant la boucle QA correspondante et, inversement, toute colonne dans une telle table satisfait (7) et (8).

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) La boucle $\mathcal{L}$ est une boucle IP (Loop with the inverse property) lorsque pour chaque $a \in \mathcal{L} : \exists\, a^{-1}$ unique tel que $a^{-1}(ab) = b$ et $(ba)a^{-1} = b$ $(b \in \mathcal{L})$.

(2) D. TAMARI : [1] *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1291; [2] *Comptes rendus* 232, 1951, 1951, p. 1332.

(3) Au lieu de (5) il suffit de demander (5′) : $R_i \in \mathcal{R} \Rightarrow (\exists\, R_j \in \mathcal{R})\, (R_i^{-1} \subset R_j)$.

(4) *Voir* (1). *Cf.* aussi J. RIGUET, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 936.

(5) Comparer avec la proposition 1 de [2].

ALGÈBRE. — *Sur certains complexes et éléments remarquables d'un demi-groupe.* Note (*) de M[lle] **MARIE-PAULE BRAMERET**, présentée par M. Gaston Julia.

Nous nous proposons d'établir dans un demi-groupe D certaines propriétés de commutativité atténuée.

1. Deux complexes H et K d'un demi-groupe D sont *coréflectifs* si $ab \in H$ entraîne $ba \in K$ et réciproquement. Un complexe coréflectif avec lui-même est *réflectif* (¹).

*La réunion et l'intersection, si celle-ci n'est pas vide, de deux complexes coréflectifs, sont des complexes réflectifs.*

PROPOSITION 1. — *La réunion et l'intersection de deux idéaux à droite coréflectifs* M *et* N *sont des idéaux bilatères;* M *et* N *ont même radical et celui-ci est un idéal réflectif.*

L'ensemble $M \cap N$ n'est pas vide. Les idéaux à droite $M \cup N$ et $M \cap N$, étant réflectifs, sont bilatères et leurs radicaux sont des idéaux réflectifs. De la définition du radical d'un idéal, on déduit que $R(M) = R(N)$ et que $R(H \cup K) = R(H) \cup R(K)$ quels que soient les idéaux H et K. Par conséquent, $R(M \cup N) = R(M) = R(N)$ et $R(M)$ est un idéal réflectif.

2. Un élément $a$ d'un demi-groupe D est *réflectible à gauche* si $ax = ay$ entraîne $xa = ya$.

On démontre que *si les éléments $a$ et $b$ de* D *sont réflectibles à gauche, la relation $ab = a$ entraîne $ba = a$.*

THÉORÈME 1. — *Pour qu'un demi-groupe* D *soit un semi-groupe à gauche inversé* (²) *il faut et il suffit qu'il soit simple à droite et que tous ses éléments soient réflectibles à gauche.*

La condition est nécessaire. Montrons qu'elle est suffisante, le demi-groupe D, simple à droite, est stationnaire à droite. D'autre part, si $aD = D$, il existe $e, b \in D$ tels que $ae = a$ et $ab = e$; de l'égalité $ae = a$, il suit $ea = a$, d'où $eab = ab$ et $e^2 = e$; l'élément $ab = e$ est idempotent et le demi-groupe D est inversé; donc D est stationnaire à gauche (²). Comme $eD = D$, $e$ est élément-unité à gauche dans D.

Soit $ca = cb$, on a $xa = xb$ pour tout $x \in D$, en particulier si $x$ est idempotent; donc $a = b$ et D est un semi-groupe à gauche.

3. Un élément $a$ est *commutatible à droite* si $xay = x'ay'$ entraîne $ayx = ay'x'$. Un élément est *commutatible* s'il est commutatible à droite et à gauche.

On démontre les propriétés suivantes :

1° *Tout idempotent commutatible d'un demi-groupe est un élément du centre.*

2° *Si les éléments $a$ et $b$ d'un demi-groupe* D *sont commutatibles à droite (ou à gauche), la relation $aab = a$ entraîne $aba = a$.*

3° *Si le demi-groupe* D *possède un élément-unité à gauche e et si e est commutatible à droite,* D *est abélien.*

Proposition 2. — *Tout demi-groupe* D *simple à droite et dont les éléments sont commutatibles à droite est un groupe abélien.*

D'après la propriété 3°, il suffit de montrer que D possède un élément-unité à gauche. Si $a\mathrm{D} = \mathrm{D}$, il existe $e$, $x \in \mathrm{D}$ tels que $ae = a$ et $ax = e$. De l'égalité $aax = a$, il suit $axa = a$, donc $ea = a$ et $e^2 = e$, l'élément $e$ est idempotent, donc élément-unité à gauche du demi-groupe simple à droite D.

Proposition 3. — *Si un demi-groupe* D *dont tous les éléments sont commutatibles, possède d'autre part un idéal à droite minimal* M (condition remplie dès que D est fini), D *est un homogroupe* ([3]).

L'idéal à droite M étant minimal, on a $m\mathrm{M} = \mathrm{M}$ pour tout $m \in \mathrm{M}$. D'après la proposition 2, M est un groupe abélien. Soit $e$ l'élément neutre de M; $e$ est un idempotent, il appartient donc au centre de D et $e\mathrm{D} = \mathrm{D}e = \mathrm{M}$ puisque $e \in \mathrm{M}$; par conséquent, M est un idéal de D.

Théorème 2. — *Tout demi-groupe* D *simple et dont tous les éléments sont commutatibles est, soit un groupe abélien, soit un demi-groupe stationnaire sans torsion.*

Supposons que D ne soit pas un groupe. Si D possède un élément d'ordre fini, il possède un idempotent $e$ qui appartient au centre de D donc $e\mathrm{D} = \mathrm{D}e = \mathrm{D}$ et $e$ est élément neutre de D; par suite, le demi-groupe D est abélien. Soit G le groupe des éléments inversibles de D. L'ensemble $\mathrm{H} = \mathrm{D} - \mathrm{G}$ n'est pas vide. D'autre part, si $a \in \mathrm{H}$, $ax = xa \in \mathrm{H}$. En effet, si $ax \in \mathrm{G}$ il existerait un élément $r$ tel que $axr = xra$ et $a$ serait inversible contre l'hypothèse. Le demi-groupe D ne peut donc contenir d'éléments d'ordre fini.

Montrons que D est *stationnaire*. Soit $ac = bc$. L'ensemble X des éléments $x \in \mathrm{D}$ tels que $ax = bx$ est un idéal à droite dans D. L'ensemble Y des éléments $y$ de D tels que $ya = yb$ n'est pas vide; le complexe Y est un idéal à gauche dans D et il vérifie la relation $\mathrm{DY} \subseteq \mathrm{X}$; en effet, soit $y \in \mathrm{Y}$, on a $ya = yb$ d'où $sya = syb$ pour tout $s \in \mathrm{D}$. De l'égalité $sya = syb$ il suit $asy = bsy$ et $sy \in \mathrm{K}$ pour tout $s \in \mathrm{D}$. Par conséquent, $\mathrm{DYD} \subseteq \mathrm{XD} \subseteq \mathrm{X}$; DYD étant un idéal de D, on a $\mathrm{DYD} = \mathrm{D}$ d'où $\mathrm{X} = \mathrm{D}$; le demi-groupe D est stationnaire à droite. On établit de même la propriété symétrique.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) *Cf.* G. Thierrin, *Comm. Math. Helv.* 2, fasc. 2, 1957.

(2) *Cf.* G. Thierrin, *Bull. Acad. Roy. Belgique* (Classe des Sciences), 41, 1957, p. 81-92.

(3) *Cf.* G. Thierrin, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 83, 1955, p. 103-169.

ALGÈBRE. — *Modules projectifs sur les algèbres de groupes finis.* Note (*) de M. **Italo Giorgiutti**, présentée par M. Jean Leray.

Soit G un goupe fini et soit $\mathbf{Z}[G]$ l'algèbre de G sur **Z**. D'après un résultat récent de R. G. Swan [1] tout module projectif de type fini sur $\mathbf{Z}[G]$ est somme directe d'un module libre et d'un module projectif de rang $\leqq 1$. Nous nous proposons de retrouver ce résultat en utilisant la matrice de Cartan de $\mathbf{F}_p[G]$, et en suivant une méthode analogue à celle de J. P. Serre [2].

Soit $k$ un corps, et soit $C_M$ (resp. $C_P$) le groupe de Grothendieck de la catégorie des modules de type fini (resp. des modules projectifs de type fini) sur $k[G]$. L'homomorphisme canonique de $C_P$ dans $C_M$ a pour matrice la matrice de Cartan de $k[G]$. Cette matrice est de déterminant non nul [3] et cela nous permet de démontrer le

Lemme 1. — *Deux modules projectifs de type fini sur $k[G]$ sont isomorphes si et seulement si ils ont mêmes quotients de Jordan-Hölder.*

Soit maintenant P un $\mathbf{Z}[G]$-module libre de type fini sur **Z**. Si pour tout nombre premier $p$, $P/pP$ est libre sur $\mathbf{F}_p[G]$, alors P est projectif sur $\mathbf{Z}[G]$ [1]. Réciproquement

Proposition 1. — *Soit* P *un module projectif de type fini sur* $\mathbf{Z}[G]$; *alors* P *est* **Z**-*libre et pour tout corps $k$, le module $k\otimes_{\mathbf{Z}}P$ est libre sur $k[G]$.*

(Puisque P est **Z**-libre le rang de $k\otimes_{\mathbf{Z}}P$ sur $k[G]$ est indépendant de $k$. Ce sera par définition le *rang de* P.)

En utilisant les caractères de Brauer et le lemme 1 on se ramène au cas où G est abélien. Si G est abélien la proposition résulte de [2] et de

Lemme 2. — *Pour tout groupe abélien fini* G *le spectre de* $\mathbf{Z}[G]$ *est connexe.*

En effet on voit facilement que les seuls idempotents de $\mathbf{C}[G]$ à coefficients entiers sont 0 et 1.

Soit maintenant une famille $(s_1, \ldots, s_n)$ d'éléments de P et soit $p$ un nombre premier; on dira que $(s_1, \ldots, s_n)$ est G-libre en $p$ si les images $s_i(p)$ des $s_i$ dans $P/pP$ sont libres sur $\mathbf{F}_p[G]$.

Lemme 3. — *Soient $s_1, \ldots, s_n \in P$; l'ensemble des nombres premiers en lesquels $(s_1, \ldots, s_n)$ n'est pas* G-*libre est un fermé du spectre maximal* $\mathrm{Sp}(\mathbf{Z})$ *de* **Z**.

Lemme 4. — *Soient $p_i$, $1 \leqq i \leqq k$, des nombres premiers et soient $\sigma_i \in P/p_iP$. Alors il existe $s \in P$ tel que $s(p_i) = \sigma_i$, $1 \leqq i \leqq k$.*

Lemme 5. — *Soit $s \in P$, pour que le $\mathbf{Z}[G]$-module engendré par $s$ soit facteur direct de* P *il faut et il suffit que quel que soit $p$ le $\mathbf{F}_p[G]$-module engendré par $s(p)$ dans $P/pP$ soit isomorphe à $\mathbf{F}_p[G]$.*

Les lemmes 3 et 4 sont immédiats. Le lemme 5 résulte de la proposition 1 et du fait que pour tout corps $k$, $k[G]$ est un $k[G]$-module injectif.

Proposition 2. — *Tout module projectif de type fini sur $\mathbf{Z}[G]$ est somme directe d'un module libre et d'un module projectif de rang $\leqq 1$.*

Notons rg (P) le rang de P. Si rg (P) $< 2$ il n'y a rien à démontrer. Si rg (P) $\geqq 2$, on va construire $s \in \mathrm{P}$ satisfaisant aux conditions du lemme 5; on aura alors $\mathrm{P} = \mathbf{Z}[\mathrm{G}] \oplus \mathrm{P}'$ avec $\mathrm{rg}(\mathrm{P}') = \mathrm{rg}(\mathrm{P}) - 1$; d'où la proposition par récurrence.

Soit $p$ un nombre premier et soit $\sigma$ un élément d'une base de $\mathrm{P}/p\mathrm{P}$; il existe $s_1 \in \mathrm{P}$ tel que $s_1(p) = \sigma$ donc $s_1$ est G-libre en $p$ et le lemme 4 montre qu'il n'y a qu'un nombre fini de nombres premiers $p_1, \ldots, p_k$ en lesquels $s_1$ n'est pas G-libre.

Soit $\sigma' \in \mathrm{P}/p\mathrm{P}$ tel que $\sigma$ et $\sigma'$ soient libres sur $\mathbf{F}_p[\mathrm{G}]$, ce qui est possible puisque rg (P) $\geqq 2$. Soient $\sigma_i$ des éléments d'une base de $\mathrm{P}/p_i\mathrm{P}$, $1 \leqq i \leqq k$. D'après le lemme 5 on peut construire $s_2 \in \mathrm{P}$ tel que $s_2(p) = \sigma'$ et $s_2(p_i) = \sigma_i$, $1 \leqq i \leqq k$. D'après le lemme 4 il n'y a qu'un nombre fini de nombres premiers $q_1, \ldots, q_l$, autres que les $p_i$, $1 \leqq i \leqq k$, en lesquels $(s_1, s_2)$ n'est pas G-libre.

D'après le lemme 2 il existe $a \in \mathbf{Z}[\mathrm{G}]$ tel que $a(p_i) = 1$ et $a(q_j) = 0$; $1 \leqq i \leqq k$, $1 \leqq j \leqq l$. Soit $b = 1 - a$. Montrons que $s = as_2 + bs_1$ répond à la question : Si $p = p_1, \ldots, p_k$, on a $s(p) = s_2(p)$; et $s$ est G-libre en $p_1, \ldots, p_k$. Si $p = q_1, \ldots, q_l$, on a $s(p) = s_1(p)$ et $s$ est G-libre en $q_1, \ldots, q_l$. Enfin soit $p \neq p_1, \ldots, p_k, q_1, \ldots, q_l$ et soit $h \in \mathbf{F}_p[\mathrm{G}]$ tel que $hs(p) = 0$; comme $(s_1, s_2)$ est G-libre en $p$ on a $ha(p) = hb(p) = 0$ et comme $a + b = 1$ on a aussi $h = 0$, ce qui montre que $s$ est libre en $p$ et achève la démonstration.

(*) Séance du 15 février 1960.

([1]) R. G. Swan, *Bull. Amer. Math. Soc.*, novembre 1959.
([2]) J. P. Serre, *Modules projectifs et espaces fibrés à fibre vectorielle*, Séminaire Dubreil, 1958.
([3]) R. Brauer et C. Nesbitt, *Ann. Math.*, 42, 1941, p. 556.
([4]) D. S. Rim, *Ann. Math.*, 69, 1959, p. 700.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les propriétés des demi-groupes inversifs vérifiant la règle de simplification d'un côté.* Note (*) de M. **Niranjan Prasad Chaudhuri**, présentée par M. Gaston Julia.

G. Thierrin (6) a montré qu'un demi-groupe inversif vérifiant la règle de simplification est un groupe. Nous nous proposons d'étudier les demi-groupes inversifs vérifiant la règle de simplification à gauche par exemple.

1. On établit facilement les deux théorèmes suivants :

Théorème 1. — *Un demi-groupe inversif* D *vérifiant la règle de simplification à gauche, dont les idempotents commutent deux à deux, est un groupe.*

On voit également que : *Un demi-groupe inversif* D *vérifiant la règle de simplification à gauche et contenant un élément-unité à droite est un groupe.*

Théorème 2. — *Si le centre* Z *d'un demi-groupe inversif* D *vérifiant la règle de simplification à gauche n'est pas vide,* D *est un groupe.*

On remarque également que : *s'il n'est pas un groupe, un demi-groupe inversif* D *vérifiant la règle de simplification à gauche n'est pas non plus un homogroupe*, car, si D est un homogroupe, il existe dans D un élément-unitif $z$ commutant avec tout élément de D, ce qui est impossible.

2. Théorème 3. — *Dans un demi-groupe inversif* D *vérifiant la règle de simplification à gauche, les éléments d'un complexe* H *appartiennent à la même classe de la décomposition de* D *par rapport à l'équivalence principale à droite* $\mathcal{R}_H$ *associée à* H *si, et seulement si,* H *est un complexe parfait à droite.*

Supposons, en effet,

$$h_1 \equiv h_2 (\mathcal{R}_H), \qquad \forall h_1, h_2 \in H,$$

c'est-à-dire,

$$Q_{h_1} = Q_{h_2} \text{ par définition } (^3), \qquad \text{d'où} \qquad h'_1 H = h'_2 H, \qquad \text{d'après le lemme 2 } (^2).$$

Il en résulte, $\forall h_3 \in H$, $h'_2\, h_3 = h'_1\, h_4$, où $h_4 \in H$ et par suite $h_1\, h'_2\, h_3 \in H$. D'après le théorème 1 (2), H est donc un complexe parfait à droite. La réciproque est immédiate.

Théorème 4. — *Dans un demi-groupe inversif* D *vérifiant la règle de simplification à gauche, tout complexe unitaire* H *est une classe à droite* $U_H$ *par rapport à l'équivalence principale à droite* $\mathcal{R}_H$ *associée à* H.

Puisque H est unitaire, H est un sous-demi-groupe parfait à droite (2), et d'après le théorème précédent $H \subseteq U_H$. Or, si $h \in H$ et $a \in U_H$, on a $h \equiv a\ (\mathcal{R}_H)$, c'est-à-dire

$$Q_h = Q_a \text{ par définition } (^3), \qquad \text{d'où} \qquad h' H = a' H, \quad \text{d'après le lemme 2 } (^2),$$

c'est-à-dire

$$h' h_1 = a' h_2 \qquad \text{où} \quad h_1, h_2, h' \in H, \qquad \text{d'où} \qquad a h' h_1 = h_2 \in H,$$

et puisque H est unitaire, $a \in H$. Donc $U_H \subseteq H$, d'où l'égalité.

Théorème 5. — *Un demi-groupe inversif à gauche* D *vérifiant la règle de simplification à droite est réunion de groupes.*

En effet, puisque D est inversif à gauche, étant donné $x \in D$ il existe $u$ tel qu'on ait $x = ux^2$. Donc $x^3 = x^2 ux^2$ et cela entraîne, d'après la règle de simplification à droite, $x = x^2 u$, c'est-à-dire, D est inversif à droite. Par conséquent, d'après le théorème 1 de R. Croisot ([1]), D est une réunion de groupes.

Par une démonstration analogue à celle qui précède et d'après le théorème 2 de R. Croisot ([1]), on établit aussi :

Théorème 6. — *Un demi-groupe inversif* D *vérifiant la règle de simplification à gauche est une réunion de groupes.*

Théorème 7. — *Les demi-groupes inversifs* D *vérifiant la règle de simplification à gauche sont des demi-groupes complètement simples.*

On a $xx'x = x$, donc $xx'xx' = xx'$, d'où, d'après la règle de simplification à gauche, $x'xx' = x'$. D vérifie donc la *propriété de réciprocité.* Cela étant, d'après le théorème 8 de R. Croisot ([1]), D est complètement simple.

Puisqu'un demi-groupe inversif D vérifiant la règle de simplification à gauche est complètement simple et sans zéro, il admet, d'après D. Rees ([4]), la représentation suivante : G étant un groupe, A et B deux ensembles d'indices, et $(\alpha, \beta) \to p_{\beta\alpha}$ une application de $A \times B$ dans G, les éléments de D sont les triples $(a; \alpha, \beta)$ avec $a \in G$, $\alpha \in A$, $\beta \in B$, la loi de composition étant donnée par

$$(a; \alpha, \beta)\,(b; \alpha', \beta') = (ap_{\beta\alpha'}\,b; \alpha, \beta').$$

Les idempotents de D sont les éléments $e_{\alpha\beta} = (p_{\beta\alpha}^{-1}; \alpha, \beta)$. L'ensemble des éléments $(a; \alpha, \beta)$, où $a$ décrit G et $\alpha$, $\beta$ sont fixes, forme un groupe isomorphe à G; on retrouve que D *est une réunion de groupes disjoints* (*cf.* th. 6); *de plus, chacun de ces groupes est isomorphe à* G. *Il existe donc,* d'après le théorème 6 de R. R. Stoll ([5]), *un groupe homomorphe maximal unique à* D. Ce groupe est isomorphe à G/P, où P est un sous-groupe normal minimal unique de G contenant les constantes $p_{\beta\alpha}$.

Théorème 8. — *Dans un demi-groupe inversif* D *vérifiant la règle de simplification à gauche, l'ensemble* $Q_{(x)}$ *des quasi-inverses de* $x$ *est un sous-demi-groupe, si* $x$ *est un élément idempotent et seulement dans ce cas.*

Soient $x'$, $x'' \in Q_{(x)}$ et $Q_{(x)}$ un sous-demi-groupe. Nous avons

$$x.x'x''.x = xx'x = x, \qquad \text{d'où} \qquad x''x = x.$$

Donc $x^2 = x''x.x''x = x''.xx''x = x''x = x$. Réciproquement, si $x$ est idempotent, $x$ est neutre à gauche et l'on a $xx'' = x''$. Or,

$$x.x'x''.x = xx'.x''x = x''x = xx''x = x.$$

Donc $x'x'' \in Q_{(x)}$ et $Q_{(x)}$ est un sous-demi-groupe.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) R. CROISOT, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 70, 1953, p. 361-379.

(2) N. P. CHAUDHURI, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3262.

(3) P. DUBREIL, *Mém. Acad. Sc.*, Paris, 63, 1941, p. 1-52.

(4) D. REES, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 36, 1940, p. 387-400.

(5) R. R. STOLL, *Amer. J. Math.*, 73, 1951, p. 475-481.

(6) G. THIERRIN, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 376.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Un nouveau critère de normalité d'une famille de fonctions algébroïdes.* Note (*) de M. **Nicolas Baganas**, présentée par M. Paul Montel.

1. Rappelons ces définitions données dans une ancienne Note [1] :

α. Soient $P_1(\alpha_0^1, \alpha_1^1, \ldots, \alpha_n^1)$ et $P_2(\alpha_0^2, \alpha_1^2, \ldots, \alpha_n^2)$ deux points de l'espace projectif complexe à $n$ dimensions, avec

$$N_1 = \sqrt{\sum_{j=0}^{n} |\alpha_j^1|^2} \neq 0, \qquad N_2 = \sqrt{\sum_{j=0}^{n} |\alpha_j^2|^2} \neq 0.$$

Nous adoptons comme distance $|P_1 P_2|$ de ces points l'expression

$$|P_1 P_2| = \text{minimum de} \sum_{j=0}^{n} \left| \frac{\alpha_j^1}{N_1} - \frac{\alpha_j^2}{N_2} e^{i\theta} \right|$$

quand $\theta$ varie de o à $2\pi$.

β. Considérons une suite infinie $u_1(z)$, $u_2(z)$, $\ldots$, $u_j(z)$, $\ldots$, de fonctions algébroïdes à $n$ branches, définies dans un même domaine D, par les équations

$$(A) \qquad F_j(u, z) \equiv f_0^j(z)\, u^n + f_1^j(z)\, u^{n-1} + \ldots + f_n^j(z) = 0 \qquad (j = 1, 2, \ldots, n, \ldots)$$

où $f_0^j(z)$, $f_1^j(z)$, $\ldots$, $f_n^j(z)$ sont des fonctions holomorphes dans D ne s'annulant pas simultanément pour une même valeur de $z$. A chaque équation $F_j(u, z) = 0$, et pour chaque $z \in D$, nous faisons correspondre le point $P_j(f_0^j(z), f_1^j(z), \ldots, f_n^j(z))$; nous dirons que la suite des équations (A) « converge » uniformément dans D si, $\varepsilon > 0$ étant donné, on a $|P_m P_q| < \varepsilon$ pour $m, q > N(\varepsilon)$ où N est un entier fixe ne dépendant pas de $z$. On démontre aisément le lemme :

*Si la suite des équations* $F_j(u, z) = 0$ $(j = 1, 2, \ldots, n, \ldots)$ « *converge* » *uniformément dans* D, *la suite* $u_1(z)$, $u_2(z)$, $\ldots$, $u_j(z)$, $\ldots$, *formée par les algébroïdes que ces équations définissent, converge* (au sens classique) *aussi uniformément dans* D *vers une fonction algébroïde à n branches*; *la réciproque est vraie.*

2. Nous dirons, suivant M. P. Montel, qu'une famille $(u_j)$ de fonctions algébroïdes à $n$ branches définies dans un domaine (D) est normale dans ce domaine si, de toute suite infinie de fonctions de la famille, on peut extraire une suite partielle convergeant uniformément dans (D). Le nouveau critère de normalité que nous avons obtenu s'énonce :

Théorème. — *Les fonctions algébroïdes à n branches, définies dans un domaine* D, qui ne prennent jamais, au même point $z$, *aucune des valeurs d'une fonction algébroïde donnée* $\nu(z)$ *définie dans* D *et ayant au moins* $2n + 1$ *branches distinctes, forment une famille normale.*

Pour $n = 1$, et en supposant $\nu(z)$ *algébrique*, on retrouve le résultat obtenu par M. P. Montel : les fonctions méromorphes, définies dans un domaine D, qui ne sont jamais égales à une fonction algébrique admettant au moins trois déterminations, forment une famille normale [2].

Il serait aisé, en partant du théorème énoncé, de donner une extension du théorème de Schottky (rattaché au célèbre théorème de E. Picard), mais l'extension du théorème de Landau présente des difficultés qui nous paraissent insurmontables au moins dans le cas général.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1534.

(2) *J. Math. pures et appl.*, 20, 1941, p. 305-324.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Solutions continues de problèmes aux limites elliptiques à données discontinues.* Note (*) de M. **Guido Stampacchia**, présentée par M. Jean Leray.

Un problème aux limites pour une équation différentielle est « à données discontinues » si les coefficients de l'équation peuvent être discontinus et le bord de l'ouvert $\Omega$ relatif au problème peut n'avoir pas d'hyperplan tangent continu. On cherche quand la solution d'un tel problème (d'ordre 2) est höldérienne sur $\bar{\Omega}$.

Dans l'espace euclidien $R^m$ on désigne par $\Omega$ un ouvert borné de frontière $\partial\Omega$ $(\overline{\Omega} = \Omega \cup \partial\Omega)$ et l'on pose, pour $y \in \overline{\Omega}$ : $\Omega(y, \rho) = \Omega \cap I(y, \rho)$, $I(y, \rho)$ étant la boule de $R^m$ de centre $y$ et de rayon $\rho$.

Soit $H^1(\Omega)$ l'espace complété de $C^1(\overline{\Omega})$ (fonctions continues avec les dérivées premières sur $\bar{\Omega}$) pour la norme $|||u|||_1 = \|u\|_{L^2(\Omega)} + \sum_{i=1}^{m} \|D_i u\|_{L^2(\Omega)}$ et soit $H_0^1(\Omega)$ l'adhérence de $C_0^1(\overline{\Omega})$ [fonctions de $C^1(\overline{\Omega})$ nulles sur $\partial\Omega$] dans $H^1(\Omega)$.

Soit V une variété linéaire $[H_0^1(\Omega) \subset V \subset H^1(\Omega)]$ ; soient $a_{ij}(x)$ $i, j = 1, 2, \ldots, m)$ des fonctions réelles et mesurables sur $\Omega$ ayant la propriété suivante :

$$\mu \sum_{i=1}^{m} \lambda_i^2 \leq \sum_{i,j}^{1\ldots m} a_{ij}(x)\lambda_i\lambda_j \leq M \sum_{i=1}^{m} \lambda_i^2 \qquad \{\lambda_i \in R^1;\ x \in \Omega;\ \mu > 0,\ M < +\infty\}$$

soient $b_i(x)$ $(i = 1, 2, \ldots, m)$ des fonctions mesurables et bornées sur $\Omega$ et soient $f_i(x)$ $(i = 0, 1, 2, \ldots, m)$ $m + 1$ fonctions $\in L^p(\Omega)$ avec $p > m$.

On pose, pour $u, v \in H^1(\Omega)$ :

$$a(u, v) = \int_\Omega \left\{ \sum_{i,j}^{1\ldots m} a_{ij}(x) D_i u\, D_j v + \sum_{i=1}^{m} b_i(x) D_i u . v \right\} dx,$$

$$\langle f, v \rangle = \int_\Omega \left\{ f_0 v + \sum_{i=1}^{m} f_i D_i v \right\} dx.$$

Si une fonction $u(x) \in V$ vérifie, pout tout $v$ dans V,

$$a(u, v) = \langle f, v \rangle,$$

on écrira $u(x) \equiv \mathcal{E}(\Omega, V)$.

*Définition.* — Soit A un ouvert de $R^m$ et $\beta$ une constante $\geq 0$; on désigne par $\mathcal{F}(\beta, A)$ la famille de sous-ensembles B de A telle qu'on ait

$$\|u\|_{L^{q^*}(A)} \leq \beta \sum_{i=1}^{m} \|D_i u\|_{L^q(A)} \qquad \left(\frac{1}{q^*} = \frac{1}{q} - \frac{1}{m}\right)$$

pour toute fonction $u(x) \in C^1(\overline{A})$ et nulle sur B et pour tout $q$ $(1 \leq q \leq 2)$.

On dit que $\Omega$ *est admissible par rapport à* $H_0^1(\Omega)$ s'il existe deux constantes $\beta > 0$, $\tilde{\rho} > 0$ telles qu'on ait

$$\partial\Omega \cap I(y, \rho) \in \mathcal{F}(\beta, \Omega(y, \rho))$$

pour tout $y \in \partial\Omega$ et $\rho < \tilde{\rho}$.

On dit que $\Omega$ *est* $\lambda$*-admissible par rapport à* $H^1(\Omega)$ $(0 < \lambda < 1)$ s'il existe trois constantes $\beta > 0$, $\zeta > 0$, $\tilde{\rho} > 0$ telles que, pour tout $y \in \partial\Omega$ et $\rho < \tilde{\rho}$, on ait :

1° mes $\Omega(y, \rho) > \zeta$ mes $I(y, \rho)$;

2° si E est un ensemble mesurable $(\subset \Omega(y, \rho))$ tel que

$$\text{mes}\, E > \lambda\, \text{mes}\, \Omega(y, \rho),$$

on a

$$E \in \mathcal{F}(\beta, \Omega(y, \rho)).$$

On démontre les théorèmes suivants :

Théorème I. — *Si* $u(x) \equiv \mathcal{E}(\Omega, H_0^1(\Omega))$ *et si* $\Omega$ *est admissible par rapport à* $H_0^1(\Omega)$; *alors* $u(x)$ *satisfait une condition de Hölder sur* $\overline{\Omega}$; c'est-à-dire, il existe deux constantes $\alpha$ $(0 < \alpha < 1)$, $K > 0$ telles que

$$\frac{|u(x_1) - u(x_2)|}{|x_1 - x_2|^\alpha} \leq K < +\infty \qquad (x_1, x_2 \in \overline{\Omega}; |x_1 - x_2| = \text{dist. de } x_1 \text{ et } x_2).$$

Théorème II. — *Si* $u(x) \equiv \mathcal{E}(\Omega, H^1(\Omega))$ *et si* $\Omega$ *est* 1/2*-admissible par rapport à* $H^1(\Omega)$, *alors* $u(x)$ *satisfait une condition de Hölder sur* $\overline{\Omega}$.

Le théorème I est lié à la régularité de la solution d'un problème de Dirichlet pour les équations elliptiques d'ordre 2 avec des coefficients seulement mesurables et bornés dans un ouvert $\Omega$ très général. Le théorème II est lié au problème de Neumann. On peut démontrer aussi la régularité de la solution d'un problème mêlé de Dirichlet-Neumann. Les théorèmes I et II généralisent un théorème de De Giorgi et Nash [1] et peuvent être appliqués aux problèmes d'ordre 2 non linéaires.

[1] E. de Giorgi, *Mem. Accad. Sc. Torino*, 3, n° 3, 1957, p. 25-43; J. Nash, *Amer J. Math.*, 1958, p. 931-954. *Voir* aussi : G. Stampacchia, *Ann. Sc. Norm. Pisa*, 3, n° 12, 1958, p. 223-245 et C. B. Morrey, *Math. Z.*, 72, 1959, p. 146-164.

GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Sur les polyèdres entiers ou rationnels homothétiques.* Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

On précise et démontre quelques résultats indiqués sans preuve dans des Notes précédentes (1).

*Notations.* — Si $P_n$ est déduit du polyèdre P par une homothétie entière de rapport $n$, on désigne par $i_n$ ou $p_n$ le nombre de points entiers situés dans ou sur $P_n$. On pose $i_n + p_n = j_n$.

$\| A \|$ désigne l'entier le plus voisin du nombre A (non semi-entier).

THÉORÈME 1. — *Soit* P *un polyèdre entier à k dimensions, de volume réticulaire* V, *et* $P_n$ *déduit de* P *par une homothétie de rapport n. Le nombre de points entiers situés dans ou sur* $P_n$ *est un polynome en n, dont les termes de plus haut et de plus bas degré sont* $Vn^k$ *et* 1.

1° $j_n$ *est un polynome de degré k, dont le terme constant est* 1. — Admettons d'abord que $j_n$ soit un polynome de degré $k-1$, si le polyèdre à $k-1$ dimensions. Supposons alors que P soit un simplexe $OA_1A_2\ldots A_k$ ne portant d'autres points entiers que ses sommets (donc $i_1 = 0$, $p_1 = k+1$). Les points entiers de $P_n$ sont portés par des sections $k-1$-dimensionnelles parallèles à l'hyperplan $A_1A_2\ldots A_k$. Donc

$$j_n = 1 + \sum_{m=1}^{m=n} (\alpha_0 m^{k-1} + \alpha_1 m^{k-2} + \ldots + \alpha_{k-1}),$$

qui est bien un polynome en $n$ de degré $k$ et de terme constant 1. Or on a vu [22] que le théorème est vrai pour $k=2$ (et $k=3$).

Si P est entier quelconque, on le décompose en simplexes $k$-dimensionnels $Q^1, Q^2, \ldots, Q^m$, tels que pour chacun d'eux $i=0$ et $p=k+1$. Pour leurs homothétiques $Q_n^1, Q_n^2, \ldots, Q_n^m$ les $j_n^1, j_n^2, \ldots, j_n^m$ sont des polynomes en $n$ de degré $k$. $j_n$ diffère de $j_n^1 + j_n^2 + \ldots + j_n^m$, car dans cette somme les éléments communs à deux ou à plusieurs simplexes sont comptés deux ou plusieurs fois, mais le nombre de dimensions d'un tel élément étant inférieur à $k$, son $j_n'$ est un polynome en $n$ de degré inférieur à $k$.

Si le terme constant est 1 pour les polynomes $J_n'$, $J_n''$ et $j_n$ de deux polyèdres adjacents et de leur cloison, il est aussi 1 pour le polynome $J_n$ du polyèdre-somme, car $J_n = J_n' + J_n'' - j_n$.

2° *Le terme de plus haut degré du polynome* $j_n$ *est* $Vn^k$. — Considérons le volume réticulaire $V'$ formé par les parallélotopes entiers, vides, égaux (U) du réseau, entièrement intérieurs à $P_n$, et le volume réticulaire $V''$ formé par les (U) traversés par la frontière de $P_n$. Quand $n \to \infty$, $V''/V' \to 0$, donc $j_n/V_n = j_n/k^n V \to 1$.

THÉORÈME 2. — *Le nombre de points entiers périphériques du polyèdre*

*entier* $P_n$ *est un polynome en n, dont le terme de plus haut degré est* $V_F\, n^{k-1}$, *où* $V_F$ *désigne le volume périphérique de* P.

Démonstration analogue, en considérant que $V_F$ est formé de polyèdres $k-1$-dimensionnels et que les éléments communs à plusieurs de ces polyèdres sont de dimensions inférieures à $k-1$.

THÉORÈME 3. — *Le nombre de points entiers intérieurs au polyèdre entier* $P_n$ *est un polynome en n, dont le terme de plus haut degré est* $Vn^k$.

Corollaire des théorèmes 1 et 2, puisque $i_n = j_n - p_n$.

*Remarque.* — Des théorèmes précédents résulte que *le calcul du nombre de solutions d'un système diophantien linéaire n'est jamais conjectural si son domaine primitif* $P_1$ *est entier*, car ce calcul est équivalent à celui d'un $i_n$ ou d'un $j_n$ [25].

THÉORÈME 4. — *Pour* $P_n$, *déduit d'un segment rationnel de l'axe des entiers par une homothétie entière de rapport n,* $j(n) = -i(-n)$ *et donc* $p(n) = -i(-n) - i(n)$.

Il suffit de montrer que $p$ est une fonction paire de $n$ et $i + p/2$ une fonction impaire.

1° *p (n) est paire.* — Si le segment $P_1$ est $1/m$-entier, on montre facilement que $p$ est de la forme $a_0 + \Phi(n)$, où $\Phi(n)$ est une fonction de période $m$, telle que $\Phi(r) = \Phi(m-r)$ pour tout entier $r$ inférieur à $m$. Posons $2\pi/m = \alpha$. Pour déterminer les coefficients de

$$p = a_0 + a_1 \cos n\alpha + a_2 \cos 2n\alpha + \ldots + a_{\frac{m}{2}} \cos \frac{m}{2} n\alpha \qquad \text{si } m \text{ est pair,}$$

$$p = a_0 + a_1 \cos an + a_2 \cos 2n\alpha + \ldots + a_{\frac{m-1}{2}} \cos \frac{m-1}{2} n\alpha \qquad \text{si } m \text{ est impair,}$$

on dispose d'autant d'équations, en remarquant que $p(n)$ est connu pour $n = 1, 2, \ldots, m/2 + 1$ dans le premier cas, $n = 1, 2, \ldots, (m+1)/2$ dans le second. Ainsi quand $P_1$ est $(-1, 9/4)$ ou $(2/3, 7/3)$

$$p = \frac{5}{4} + \frac{1}{2}\cos\frac{n\pi}{2} + \frac{1}{4}\cos n\pi \qquad \text{ou} \qquad p = \frac{2}{3} + \frac{4}{3}\cos\frac{2n\pi}{3}.$$

2° *$i + p/2$ est fonction impaire.* — Démonstration analogue : pour les deux parités de $m$ on montre que $i + p/2$ est de la forme $ln + \sum a \sin kn\alpha$, *où l est la longueur de* $P_1$. Ainsi pour $(1/2, 5/2)$ ou $(0, 8/3)$,

$$i + \frac{p}{2} = 2n \qquad \text{ou} \qquad i + \frac{p}{2} = \frac{8n}{3} - \frac{1}{3\sqrt{3}}\sin\frac{2\pi n}{3} = \frac{1}{2}\left\|\frac{16n}{3}\right\|.$$

THÉORÈME 5. — *Pour* $P_n$, *déduit d'un polygone rationnel par une homothétie entière de rapport n, le nombre de points entiers périphériques est une fonction impaire de n.*

Pour tout côté du polygone non croisé $i + p/2$ est une fonction impaire

de $n$. Or $p_n = \sum(i + p/2)$, car dans cette somme tout sommet entier figure deux fois par $1/2$.

*Remarque.* — *Si l'on admet que pour tout polygone rationnel $i + p/2$ est une fonction paire de $n$, il en résulte que pour tout polyèdre rationnel à trois dimensions $p_n$ est une fonction paire.* En effet, $p_n$ est égal à $\sum(i + p/2)$ des faces plus une constante, qui provient des sommets communs à plus de deux faces (2).

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) Notes [23] et [26], *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1281 et 250, 1960, p. 959.

(2) Ceci termine mon étude « *Corps convexes, réseaux entiers, équations et inéquations diophantiennes linéaires* », condensée dans les *Comptes rendus* depuis 1955. Quelques erreurs s'y sont glissées qui sont rectifiées ci-dessous :

[4], 241, 1955, p. 275, démonstration du théorème 3 : Dans D'après le théorème 1 de la note 2 *au lieu de* $GA < GD$, *lire* $DA < DG$.

[9], 242, 1956, p. 2217, remplacer $k$ par $2k$, dans la formule (1) et dans $n'' + n' - n = 2 - k$. théorème 2 : *au lieu de* $\mathcal{E} = S_0 + (D^2/2) + 2$, *lire* $\mathcal{E} = S_0 + \{[D^2(\alpha, \beta)(\beta, \gamma)(\gamma\, \alpha)]/2\} + 2$ et supprimer dans la démonstration « L'équation réduite du plan est $\beta\gamma X + \gamma\alpha Y + \alpha\beta Z = D\alpha\beta\gamma$ ».

[12], 244, 1957, p. 437, renvoi (4) : *au lieu de* $V = i + [\mathcal{E} - (a)/2]$, *lire* $V = i + [\mathcal{E} - a]/2$.

[13], 244, 1957, p. 553, renvoi (3) : *au lieu de* symétrique, *lire* asymétrique.

[17], 246, 1958, p. 2988, théorème 1 :

*au lieu de* $n_c = q/2(C + r - a - b)$, *lire* $n_c = q/2(C + r - a - b - 1)$.

[18], 246, 1958, p. 3142 et 3143; sommaire : *au lieu de* et $r$ le quotient; *lire* et $r$ le reste; théorème 4 : *au lieu de* $r \leqq a + b + c$, *lire* $r < a + b + c$.

[21], 248, 1959, p. 898, théorème 5 : *remplacer* partout $X - 1$ par $1 - X$.

[23], 248, 1959, p. 1282 et 1284, théorème 2: dans l'expression de $p_n$, *au lieu de* $(4p/3 - p/6)\, n$, *lire* $(4p/3 - p_2/6)\, n$; théorème 10 : dans « remplacer $p_r$ par $p_r/n - 1$ » *au lieu de* $n - 1$ *lire* $n - r$; renvoi (4) : dans $V = [i_3 + (1 - g)]/6 + (i - i_r)/2$ et $p = i_3 - 4i_1 + 5i_1 + 4$, *au lieu de* $i_r$, *lire* $i_2$ et *au lieu de* $4i_1$, *lire* $4i_2$.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *A propos de la sommation pratique des séries divergentes.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avions rattaché ([1]) la somme de la série divergente $\sum u_n$ à l'extrapolée, pour $x = -1$ (calculée par une méthode d'interpolation conservée par les transformations), d'une certaine expression numérique définie seulement pour $x$ entier ou nul. Bien que la justification complète soit encore à apporter, cette méthode (et celles que nous en avons dérivées) peut inspirer une confiance pratique au moins provisoire, car elle n'a jamais conduit, jusqu'ici, à une erreur ou une incohérence.

Plaçons-nous dans le cas où l'origine de la divergence serait la croissance trop rapide de $|u_n|$. Considérons alors les séries $\sigma_p = \sum u_n^{-p}$, $p$ étant une quantité positive. Dans le même ordre d'idées, on peut considérer la série donnée comme l'extrapolation, *à* $p = -1$, de la série de somme $\sigma_p$. Si la croissance de $|u_n|$ est vraiment très rapide (c'est de telles séries uniquement que nous nous sommes occupé), $\sigma_p$ sera convergente, quelque petit que soit $p$ (par exemple si $u_n = n\,!$), de sorte que $\sigma_p$ sera une fonction de $p$ définie dans toute la portion du plan complexe située à droite de l'axe imaginaire, cet axe pouvant être exclu, en tout ou en partie. Il y a donc progrès puisque la quantité à extrapoler est définie, non plus seulement pour une suite discrète de valeurs, mais en particulier pour l'ensemble continu des valeurs $p > 0$.

Si la série est alternée, $\sigma_p$ vaut 0,5 pour $p = 0$, et la dérivée pour $p = 0$ existe en principe, une série alternée, ici $\sum(-1)^n \log|u_n|$ étant en général susceptible de recevoir une somme. On peut donc obtenir la somme $\sigma_{-1}$ cherchée en prolongeant jusqu'à $p = -1$ le trait continu du graphique représentant les $\sigma_p$ ($p > 0$). Le tracé est d'ailleurs plus assuré du fait que $\sigma_{-\infty}$ est nul. On peut aussi, et c'est plus précis, se donner $\sigma_p$ sous la forme de l'inverse d'un polynome en $p$. C'est ainsi qu'avec un polynome du 4e degré nous avons trouvé, pour somme de la série $\sum(-1)^n n\,!$, 0,4047 au lieu de 0,4036.

Si la série, très divergente, est à termes positifs, la question change complètement. $\sigma_0$ n'a pas de sens et, comme nous l'avons suggéré ([1]), la fraction $\sigma_p$ cesse, pour $p < 0$, d'être réelle et il n'est plus question d'extrapoler à $p = -1$ par un trait ou une expression algébrique simple. Prenons l'exemple de la série $\sum n\,!$ (la généralisation serait facile) et étudions les séries convergentes $\sum(n\,!)^{-p}$ ($p$ est très petit). Tentons une évaluation

de la somme en remarquant que les termes garderont longtemps une valeur voisine de 1 et qu'assez brusquement, à partir d'un rang N, la croissance de $n\,!$ l'emportera sur la petitesse de $p$; la variation deviendra rapide et les termes suivants n'interviendront que peu dans la somme. Assimilons, pour un premier calcul, $n\,!$ à $n^n$. Le changement d'allure aura lieu, A étant un nombre supérieur à 1, pour $\mathrm{N}p \log \mathrm{N} \sim \log \mathrm{A}$, d'où $\mathrm{N} \log \mathrm{N} \sim (\log \mathrm{A})/p$; N est alors donné par une expression de la forme $\mathrm{B}/[p \log (\mathrm{B}/p)]$, et la somme de la série, approximativement égale au produit de la valeur moyenne des N premiers termes (peu variables) par leur nombre N, sera donc de la forme $\sigma_p \sim \mathrm{C}/[p \log (\mathrm{B}/p)]$. Nous avons effectivement vérifié cette conséquence en sommant ces séries $\sigma_p$ jusqu'à $p = 0{,}02$. Une évaluation plus fine de $n\,!$ conduit à l'expression :

$$\sigma_p \sim \mathrm{A} \frac{\dfrac{\mathrm{B}}{p} - 0{,}5 \log \dfrac{\mathrm{B}}{p}}{\log \dfrac{\mathrm{B}}{p} - 1}. \tag{1}$$

La valeur numérique de $\sigma_p$, pour $p = 0{,}04$ et $p = 0{,}02$, conduit à poser $\mathrm{B} = 3$ et $\mathrm{A} = 0{,}5645$. Cette expression (1), qui est une évaluation asymptotique de la somme de la série, infiniment grande pour $p$ infiniment petit, ne vaut, en principe, que pour $p$ très petit positif. Nous l'avons appliquée cependant à $p = -1$, pour sommer la série $\sum n\,!$. Cela donne

$$\sum n\,! \simeq 0{,}5645 \frac{-3 - 0{,}5 \log 3 - 0{,}5\, i\pi}{\log 3 - 1 + i\pi} \simeq -0{,}28 + 0{,}73\, i.$$

On est surpris de trouver, par une extrapolation qui pouvait paraître bien hasardeuse, un résultat aussi proche de la valeur correcte que nous avions indiquée, à savoir : $-0{,}30 + i\pi/e$.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1822.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Sur l'intégration numérique de l'équation intégrale de Volterra de seconde espèce.* Note (*) de M. **Hubert Oulès**, transmise par M. Léopold Escande.

L'auteur décrit une méthode permettant de déterminer des formules de départ pour l'intégration numérique de l'équation intégrale de Volterra de seconde espèce, avec une erreur du $n^{\text{ième}}$ ordre en $h$, et l'applique au cas particulier où $n = 5$.

Dans une précédente publication [1] nous avons établi des formules de départ du troisième ordre pour l'intégration numérique de l'équation de Volterra :

$$\int_{t_0}^{t} \varphi[t, \tau, y(\tau)]\, d\tau + y(t) = f(t),$$

expression dans laquelle $\varphi(t, \tau, y)$ et $f(t)$ sont des fonctions connues.

Cette méthode se généralise aisément et permet d'obtenir des valeurs de départ valables à l'ordre $n$; il suffit pour cela de chercher une valeur approchée $\bar{y}_1$ de $y_1$ sous la forme

$$\bar{y}_1 = f_0 + \sum_{i=0}^{p} A_i k_i,$$

avec

$$h_0 = f(t_0 + \alpha_0 h) - f_0 - \alpha_0 h \varphi(t_0 + \alpha_0 h,\ t_0,\ f_0),$$

$$h_j = f(t_0 + \alpha_j h) - f_0 - \alpha_j h \varphi\left(t_0 + \alpha_j h,\ t_0 + \beta_j h,\ f_0 + \sum_{k=0}^{j-1} \gamma_{jk} h_k\right)$$

$$\text{pour } j = 1, 2, \ldots, q,$$

$$k_0 = f(t_0 + h) - f_0 - h\varphi(t_0 + h,\ t_0,\ f_0),$$

$$k_i = f(t_0 + h) - f_0 - h\varphi\left(t_0 + h,\ t_0 + a_i h,\ f_0 + \sum_{j=0}^{q} b_{ij} h_j + \sum_{k=0}^{i-1} c_{ik} k_k\right)$$

$$\text{pour } i = 1, 2, \ldots, p,$$

et de déterminer les valeurs à donner aux coefficients

$$A_i,\quad \alpha_j,\quad \beta_j,\quad \gamma_{jk},\quad a_i,\quad b_{ij},\quad \text{et}\quad c_{ik},$$

de telle sorte que le développement en série de Taylor de $\bar{y}_1 - y_1$ commence par un terme en $h^n$.

Nous allons appliquer cette méthode à la détermination de formules de ce type donnant $\bar{y}_1$, avec une erreur en $h^5$. Nous prendrons pour cela $q = 1$, $p = 3$.

Le calcul des paramètres conduit aux équations suivantes :

$$\sum_{i=0}^{3} A_i = 1, \qquad 2\sum_{i=1}^{3} a_i A_i = 1,$$

$$3\sum_{i=1}^{3} a_i^2 A_i = 1, \qquad 4\sum_{i=1}^{3} a_i^3 A_i = 1,$$

$$\sum_{j=0}^{1} \alpha_j b_{ij} + \sum_{k=0}^{i-1} c_{ik} = a_i \qquad (i = 1, 2, 3),$$

$$\sum_{j=0}^{1} \alpha_j^2 b_{ij} + \sum_{k=0}^{i-1} c_{ik} = a_i^2 \qquad (i = 1, 2, 3),$$

$$4\sum_{i=1}^{3} \left( \sum_{j=0}^{1} \alpha_j^3 b_{ij} + \sum_{k=0}^{i-1} c_{ik} \right) A_i = 1,$$

$$\alpha_0 \gamma_{10} = \beta_1,$$

$$6\alpha_1\beta_1 \sum_{i=1}^{3} b_{i1} A_i + 6\sum_{i=2}^{3} \sum_{k=1}^{i-1} a_k c_{ik} A_i = 1,$$

$$8\alpha_1^2\beta_1 \sum_{i=1}^{3} b_{i1} A_i + 8\sum_{i=2}^{3} \sum_{k=1}^{i-1} a_k c_{ik} A_i = 1,$$

$$8\alpha_1\beta_1 \sum_{i=1}^{3} a_i b_{i1} A_i + 8\sum_{i=2}^{3} a_i \sum_{k=1}^{i-1} a_k c_{ik} A_i = 1,$$

$$12\alpha_1\beta_1^2 \sum_{i=1}^{3} b_{i1} A_i + 12\sum_{i=2}^{3} \sum_{k=1}^{i-1} a_k^2 c_{ik} A_i = 1,$$

$$12\alpha_0^2\alpha_1\gamma_{10} \sum_{i=1}^{3} b_{i1} A_i + 12\sum_{i=2}^{3} \sum_{k=1}^{i-1} a_k^2 c_{ik} A_i = 1.$$

$$24\alpha_1\beta_1 \sum_{i=2}^{3} \sum_{k=1}^{i-1} b_{k1} c_{ik} A_i + 24\, a_1 c_{21} c_{32} A_3 = 1$$

et l'on peut adopter comme solution :

$$\alpha_0 = \frac{1}{3}, \qquad \alpha_1 = \frac{5}{9}, \qquad \beta_1 = \frac{1}{3}, \qquad \gamma_{10} = 1,$$

$$a_1 = \frac{1}{5}, \qquad a_2 = \frac{9}{10}, \qquad a_3 = 1,$$

$$b_{10} = \frac{24}{25}, \qquad b_{11} = -\frac{27}{125}, \qquad c_{10} = 0,$$

$$b_{20} = -\frac{837}{200}, \qquad b_{21} = 4{,}131, \qquad c_{20} = 0, \qquad c_{21} = 0,$$

$$b_{30} = -\frac{141}{16}, \qquad b_{31} = \frac{1269}{160}, \qquad c_{30} = 0, \qquad c_{31} = -\frac{65}{224}, \qquad c_{32} = -\frac{5}{28},$$

$$A_0 = -\frac{1}{18}, \qquad A_1 = \frac{25}{42}, \qquad A_1 = \frac{50}{63}, \qquad A_3 = -\frac{1}{3}.$$

On obtient ainsi les formules du quatrième ordre :

$$\bar{y}_1 = f_0 - \frac{1}{18} k_0 + \frac{25}{42} k_1 + \frac{50}{63} k_2 - \frac{1}{3} k_3 + \Lambda h^5,$$

avec

$$h_0 = f\left(t_0 + \frac{h}{3}\right) - f_0 - \frac{h}{3} \varphi\left(t_0 + \frac{h}{3}, t_0, f_0\right),$$

$$h_1 = f\left(t_0 + \frac{5h}{9}\right) - f_0 - \frac{5h}{9} \varphi\left(t_0 + \frac{5h}{9}, t_0 + \frac{h}{3}, f_0 + h_0\right),$$

$$k_0 = f(t_0 + h) - f_0 - h\varphi(t_0 + h, t_0, f_0),$$

$$k_1 = f(t_0 + h) - f_0 - h\varphi\left(t_0 + h, t_0 + \frac{h}{5}, f_0 + \frac{24}{25} h_0 - \frac{27}{125} h_1\right),$$

$$k_2 = f(t_0 + h) - f_0 - h\varphi\left(t_0 + h, t_0 + \frac{9}{10} h, f_0 - \frac{837}{200} h_0 + 4,131\, h_1\right),$$

$$k_3 = f(t_0 + h) - f_0 - h\varphi\left(t_0 + h, t_0 + h, f_0 - \frac{141}{16} h_0 + \frac{1269}{160} h_1 - \frac{65}{224} k_1 - \frac{5}{28} k_2\right)$$

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) H. OULÈS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 964.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Quantité d'information mutuelle par unité de temps entre deux processus vectoriels gaussiens, stationnaires et stationnairement corrélés.* Note de M. **Hayri Korezlioglu**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Par application de la théorie de la prévision linéaire des processus vectoriels stationnaires, on peut calculer l'entropie différentielle par unité de temps d'un processus vectoriel gaussien stationnaire. La quantité d'information par unité de temps, entre deux processus gaussiens stationnaires et stationnairement corrélés entre eux, peut alors être calculée comme la différence entre l'entropie différentielle par unité de temps de la source et celle du processus d'erreur.

Dans ce qui suit, nous désignerons par (A, B) le gramien de deux vecteurs aléatoires A et B, par $\Delta$ le déterminant et par $(\;)^*$ l'adjointe d'une matrice. Nous considérerons seulement des processus discrets. Le résultat des calculs peut facilement s'étendre au cas des processus à paramètre continu. Nous supposons que toutes les variables aléatoires que nous allons considérer possèdent une espérance mathématique nulle.

Les éléments d'une suite stationnaire $\langle X_n \rangle$ de variables aléatoires vectorielles à $q$-dimensions, admettent la représentation harmonique suivante :

$$X_n = \int_{-\pi}^{\pi} e^{in\lambda}\, dX(\lambda),$$

où $X(\lambda)$ est une fonction vectorielle à $q$-dimensions, à accroissements non corrélés, c'est-à-dire telle que

$$(dX(\lambda),\, dX(\mu)) = 0 \qquad \text{pour} \quad \lambda \neq \mu.$$

Nous désignerons par

$$F_{XX}(\lambda) = (X(\lambda),\, X(\lambda))$$

la fonction de distribution spectrale du processus $\langle X_n \rangle$. $F_{XX}(\lambda)$ est une fonction matricielle, hermitienne et non décroissante.

Soit $\hat{X}_n$ la projection de $X_n$ sur le sous-espace linéaire fermé, engendré par les éléments $X_{n-j}$ $(j \geq 1)$ du processus. La différence $X_n - \hat{X}_n$ sera appelée l'erreur de prévision. N. Wiener et P. Masani [1] ont montré que, dans le cas d'un processus régulier, le gramien G de l'erreur de prévision vérifie la relation suivante :

$$(1) \qquad \Delta(G) = \exp\left[\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \log\Delta\{F'_{XX}(\lambda)\}\, d\lambda\right],$$

où l'on suppose

$$\int_{-\pi}^{\pi} |\log\Delta\, F'_{XX}(\lambda)|\, d\lambda < \infty.$$

Considérons maintenant un autre processus vectoriel stationnaire

$$Y_n = \int_{-\pi}^{\pi} e^{in\lambda}\, dY(\lambda)$$

qui soit stationnairement corrélé avec le processus $\langle X_n \rangle$. Les fonctions X ($\lambda$) et Y ($\lambda$) vérifient alors la relation suivante :

$$(dX(\lambda),\, dY(\mu)) = 0 \qquad \text{pour} \quad \lambda \neq \mu.$$

Nous poserons

$$F_{XY}(\lambda) = (X(\lambda),\, Y(\lambda)) = (Y(\lambda),\, X(\lambda))^* = F^*_{YX}(\lambda).$$

La projection $(Y_n)_X$ de $Y_n$ sur l'espace linéaire fermé, engendré par les éléments du processus $\langle X_n \rangle$, peut se mettre sous la forme

$$(Y_n)_X = \int_{-\pi}^{\pi} e^{in\lambda}\, \Gamma_{Y/X}(\lambda)\, dX(\lambda),$$

où

$$\Gamma_{Y/X}(\lambda) = dF_{YX}(\lambda)\, (dF_{XX}(\lambda))^{-1}.$$

Le processus d'erreur

$$Z_n = Y_n - (Y_n)_X$$

est aussi un processus stationnaire dont la fonction de distribution spectrale est donnée par la relation suivante :

$$F_{ZZ}(\lambda) = F_{YY}(\lambda) - \int_{-\pi}^{\lambda} \Gamma_{Y/X}(\lambda)\, dF_{XX}(\lambda)\, \Gamma^*_{Y/X}(\lambda). \tag{2}$$

Nous supposerons désormais que les processus possèdent une fonction de distribution spectrale absolument continue [nous poserons $F'(\lambda) = f(\lambda)$] et qu'ils possèdent, en outre, une mesure de probabilité continue.

Étant donné une suite de N vecteurs aléatoires, nous définirons l'entropie différentielle de cette suite par

$$H(X_1, X_2, \ldots, X_N) = -\int \cdots \int P \log P\, dx_1^{(1)} \ldots dx_j^{(k)} \ldots dx_N^{(q)},$$

où $x_j^{(k)}$ désigne la $k^{\text{ième}}$ composante de $X_j$ et la fonction P est la densité de probabilité de toutes les composantes de tous les vecteurs de la suite.

Il est connu ([2]), ([3]) que, dans le cas d'un processus régulier, l'entropie différentielle par unité de temps du processus est donnée par

$$\overline{H}(X) = \lim_{N \to \infty} \frac{H(X_0, \ldots, X_{-N})}{N+1} = \lim_{N \to \infty} H(X_0/X_{-1}, \ldots, X_{-N}),$$

où $H(X_0/X_{-1}, \ldots, X_{-N})$ est l'entropie conditionnelle de $X_0$, connaissant $X_{-1}, \ldots, X_{-N}$. Lorsque le processus à $q$-dimensions est gaussien, cette quantité limite est

$$\overline{H}(X) = \frac{1}{2} \log (2\pi e)^q\, \Delta(G)$$

et en y remplaçant $\Delta(G)$ par son expression (1), elle devient

$$\overline{H}(X) = \frac{q}{2}\log 2\pi e + \frac{1}{4\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\log\Delta\{f_{XX}(\lambda)\}\,d\lambda. \tag{3}$$

Nous calculerons la quantité d'information par unité de temps entre deux processus gaussiens $\langle X_n \rangle$ et $\langle Y_n \rangle$ stationnaires et stationnairement corrélés, à l'aide de l'expression

$$\overline{I}(X, Y) = \overline{H}(Y) - \overline{H}(Y/X) = \overline{H}(Y) - \overline{H}(Z),$$

où $\overline{H}(Y/X)$ est l'entropie conditionnelle par unité de temps du processus $\langle Y_n \rangle$, connaissant le processus $\langle X_n \rangle$. Cette dernière quantité est égale à l'entropie par unité de temps du processus d'erreur $\langle Z_n \rangle = \langle Y_n - (Y_n)_X \rangle$. Les formules (2) et (3) entraînent finalement

$$\overline{I}(X, Y) = -\frac{1}{4\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\log\Delta\{U - f_{YX}(\lambda)f_{XX}^{-1}(\lambda)f_{XY}(\lambda)f_{YY}^{-1}(\lambda)\}\,d\lambda, \tag{4}$$

où U est une matrice unité.

Dans le cas où les deux processus sont à une dimension la formule (4) se réduit à la formule bien connue de Pinsker ([2]).

([1]) N. Wiener et P. Masani, *Acta Mathematica*, 98, nos 1-2, p. 111-150.

([2]) Pinsker, *Doklady U. R. R. S.*, 98, 1954, p. 213-216.

([3]) H. Korezlioglu, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 356.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la forme de l'équation séculaire donnant les niveaux de vibration-rotation d'une molécule à symétrie axiale.* Note de M. **Gilbert Amat**, présentée par M. Louis de Broglie.

On peut déduire de l'invariance de l'hamiltonien une règle simple permettant de prévoir *a priori* quels sont les éléments matriciels non nuls figurant dans l'équation séculaire donnant les niveaux de vibration-rotation d'une molécule à symétrie axiale.

Considérons une molécule à symétrie axiale dont l'axe de symétrie principal $z$ est un axe de rotation ou de rotation-réflexion d'ordre N. Le groupe de recouvrement de la configuration d'équilibre est l'un des groupes suivants [1] :

*a.* $C_N$, $C_{Nh}$, $C_{Nv}$, $D_N$, $D_{Nh}$, $D_{Nd}$ (N impair), $S_{2N}$ (N impair). Nous désignerons alors par $\mathcal{R}$ la *rotation* d'un angle $2\pi/N$ autour de $z$.

*b.* $D_{(N/2)d}$ (N/2 pair), $S_N$ (N/2 pair). Dans ce cas $\mathcal{R}$ désignera la *rotation-réflexion* d'un angle $2\pi/N$ autour de $z$.

Une vibration normale *non dégénérée* de la molécule sera caractérisée par un indice $n$ ou $n'$ suivant qu'elle est symétrique ou antisymétrique par rapport à l'opération $\mathcal{R}$. Le type de symétrie correspondant est désigné par A ou B respectivement. (Ces symboles étant éventuellement affectés d'indices complémentaires 1, 2, ′, ″, $g$, $u$.)

L'indice $t$ caractérisera une vibration normale *dégénérée*. Nous supposerons que les coordonnées normales dégénérées sont orientées de telle façon que, lorsqu'on effectue l'opération $\mathcal{R}$, elles se transforment conformément aux relations

$$(1)\qquad \begin{cases} Q^{T}_{t1} = \quad Q_{t1}\cos\dfrac{2\pi a_t}{N} + Q_{t2}\sin\dfrac{2\pi a_t}{N}, \\ Q^{T}_{t2} = -Q_{t1}\sin\dfrac{2\pi a_t}{N} + Q_{t2}\cos\dfrac{2\pi a_t}{N}, \end{cases}$$

où $a_t$ désigne un entier qui satisfait à $1 \leqq a_t < N/2$. Les types de symétrie correspondant respectivement à $a_t = 1, 2, 3, \ldots$ sont désignés par $E_1$, $E_2$, $E_3$, ... (ces symboles étant éventuellement affectés d'indices ′, ″, $g$, $u$); pour $N = 3$ et $N = 4$, on écrit E au lieu de $E_1$.

Soit [H] la matrice représentant l'hamiltonien de vibration-rotation de la molécule, les fonctions de base étant les fonctions propres de l'hamiltonien d'ordre zéro $H_0$ (à l'ordre zéro, l'énergie de la molécule est la somme des énergies d'un rotateur rigide et d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques). L'élément matriciel le plus général de H est de la forme

$$(2)\quad (v_n, v_{n'}, v_t, l_t, \ldots, J, K, M \mid v_n + \Delta v_n, v_{n'} + \Delta v_{n'}, v_t + \Delta v_t, l_t + \Delta l_t, \ldots, J, K + \Delta K, M).$$

On peut montrer que la condition nécessaire pour que cet élément matriciel soit différent de zéro s'écrit

$$\lambda\,\Delta K + \sum_t a_t\,\Delta l_t + \frac{N}{2}\sum_{n'} \Delta v_{n'} = p\,N, \qquad (3)$$

avec $p = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$; $\lambda = -1$ ou $\lambda = (N/2) - 1$ suivant que l'axe $z$ est un axe de rotation (*voir* ci-dessus *a*) ou un axe de rotation-réflexion (*voir* ci-dessus *b*).

La relation (3) définit également les éléments matriciels non nuls des hamiltoniens transformés $h'$ et $h^\dagger$ qui interviennent dans le calcul de perturbation ([2]). Remarquons que la condition pour qu'un élément matriciel de H, $h'$, ou $h^\dagger$, *diagonal par rapport aux nombres quantiques* $v_s$ ($s = n$, $n'$, ou $t$) soit différent de zéro s'écrit

$$-\Delta K + \sum_t a_t\,\Delta l_t = p\,N \qquad (4)$$

quelle que soit la nature ([3]) de l'axe $z$. La formule (4) permet donc de prévoir, pour une molécule de symétrie donnée, quels sont les éléments matriciels figurant dans l'équation séculaire ([4]) donnant les niveaux de vibration-rotation en l'absence de dégénérescences accidentelles. Lorsqu'il y a dégénérescence accidentelle ([5]), il faut écrire dans l'équation séculaire des éléments non diagonaux par rapport aux $v_s$ ; la forme de ces éléments peut être prévue en utilisant la relation (3).

(*) Séance du 15 février 1960.

([1]) Conformément aux conventions généralement admises, nous désignons par N l'ordre de l'opération $\mathcal{R}$ utilisée pour définir la nomenclature des types de symétrie A, B, $E_1$, $E_2$, ... correspondant aux différentes représentations irréductibles du groupe.

([2]) G. Amat, M. Goldsmith et H. H. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 838; G. Amat et H. H. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 845.

([3]) Si $z$ est un axe de rotation-réflexion, N est un multiple de 4 et $\lambda = (N/2) - 1$ est impair. Si les $\Delta v_s$ sont nuls, les $\Delta l_t$ sont tous pairs. Il en résulte que $\Delta K$ est pair. $(N/2)\Delta K$ peut alors être inclus dans $pN$.

([4]) Cette équation ne fait intervenir, en effet, que les éléments diagonaux par rapport aux $v_s$ de l'opérateur $H_0 + H_1 + h'_2 + h'_3 + h^\dagger_4 + h^\dagger_5 + \ldots$

([5]) Ces dégénérescences (ou quasi-dégénérescences) accidentelles donnent lieu à diverses résonances *anharmoniques* (résonances de Fermi, de Darling-Dennison, etc.) ou *rotationnelles* (résonance de Coriolis, etc.).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Étude de l'ajustement des paramètres par intégration curviligne pour une fonction propre approchée de l'ion molécule* $H_2^+$. Note (*) de M^lle **Françoise Cabaret** et M. **Jean Guy**, présentée par M. Louis de Broglie.

Afin de préciser les possibilités d'ajustement des paramètres par l'intermédiaire de la méthode théorique précédemment indiquée par l'un de nous, le problème de l'ion molécule $H_2^+$ a été traité à titre d'exemple en utilisant la fonction d'essai $\psi = e^{-\delta\lambda}(1 + c\mu^2)$ proposée par James.

En application de précédentes formules théoriques [1], la présente Note a pour but de montrer qu'il est effectivement possible de procéder à l'évaluation numérique des paramètres présents dans une fonction propre de forme analytique donnée lorsqu'un nombre suffisant de trajectoires orthogonales aux surfaces $\psi = \text{Cte}$ est connu. Nous avons choisi l'exemple de l'ion molécule $H_2^+$ dans son état fondamental, pour lequel la fonction relativement simple $\psi = e^{-\delta\lambda}\,(1 + c\mu^2)$ donne de bons résultats par la méthode de variation [2]. Le problème est ici monoélectronique et doit être traité dans l'espace ordinaire à trois dimensions.

Par suite de la symétrie de révolution autour de l'axe de la liaison, trois trajectoires orthogonales aux surfaces d'isodensité électronique sont immédiatement décelables, et ceci est suffisant pour la détermination des deux paramètres $c$ et $\delta$. Il s'agit : *a*. du segment joignant les noyaux A et B (liaison); *b*. d'une médiatrice quelconque de AB; *c*. du prolongement rectiligne de la liaison de B à $+\infty$ (ou de la demi-droite symétrique allant de $-\infty$ à A, ce qui est mathématiquement équivalent).

Suivant ces trois trajectoires (*a*), (*b*) et (*c*), l'application de la formule générale

$$(1)\qquad E = \frac{-\left[\dfrac{\partial\psi}{\partial s}\exp\left\{\displaystyle\int\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)ds\right\}\right]_T + 2\displaystyle\int_T V\psi\exp\left\{\int\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)ds\right\}ds}{2\displaystyle\int_T \psi\exp\left\{\int\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)ds\right\}ds}.$$

[T symbolise l'une des trajectoires, *ds* l'élément linéaire correspondant; $R_1 = R_2$ pour les deux trajectoires (*a*) et (*c*)] conduit aux trois valeurs suivantes de E $(c, \delta)$ :

$$(2)\qquad E_a = \frac{1}{2r} - \frac{\dfrac{c}{r}\left[\mu^{1-\frac{1}{\alpha}}(1-\mu^2)^{\beta}\right]_0^1 + 2\displaystyle\int_0^1 \mu^{-\frac{1}{\alpha}}(1-\mu^2)^{\beta-1}(1+c\mu^2)\,d\mu}{r\displaystyle\int_0^1 \mu^{-\frac{1}{\alpha}}(1-\mu^2)^{\beta}(1+c\mu^2)\,d\mu}$$

$$= -\frac{3}{2r} + \frac{\delta - c}{r^2},$$

avec $\alpha = c/\delta$, $\beta = 1 + \delta(1 + c)/2c$; $2r$ est la distance internucléaire :

$$(3)\qquad E_b = \frac{1}{2r} - \frac{2}{r}\,\frac{\int_1^\infty \lambda\,(\lambda+1)^\alpha(\lambda-1)^{-\alpha}\exp(-\delta\lambda)\,d\lambda}{\int_1^\infty \lambda^2(\lambda+1)^\alpha(\lambda-1)^{-\alpha}\exp(-\delta\lambda)\,d\lambda}$$

$$= \frac{1}{2r} - \frac{2}{r}\,\frac{2(1-\alpha)\,W_{\alpha-\frac{1}{2},1}(2\delta) + (2\delta)^{\frac{1}{2}}\,W_{\alpha,\frac{1}{2}}(2\delta)}{\left[4(1-\alpha)(2\delta)^{-\frac{1}{2}} + (2\delta)^{\frac{1}{2}}\right]W_{\alpha,\frac{1}{2}}(2\delta) + 4(1-\alpha)\delta^{-1}\,W_{\alpha-\frac{1}{2},1}(2\delta)},$$

où $W_{k,m}$ représente la fonction hypergéométrique confluente de Whittaker [3] :

$$(4)\qquad E_c = \frac{1}{2r} - \frac{2}{r}\,\frac{\int_1^\infty \lambda(\lambda-1)^\gamma(\lambda+1)^{-\gamma}\exp(-\delta\lambda)\,d\lambda}{\int_1^\infty (\lambda-1)^{\gamma+1}(\lambda+1)^{1-\gamma}\exp(-\delta\lambda)\,d\lambda}$$

$$= \frac{1}{2r} - \frac{\delta}{r}\left[1 - \frac{\gamma}{1+\gamma}\,\frac{W_{-\gamma,\frac{1}{2}}(2\delta)}{W_{-\gamma,\frac{3}{2}}(2\delta)}\right] \qquad \text{avec}\quad \gamma = \frac{2c}{(\delta 1 + c)}.$$

Le calcul numérique a été effectué pour la distance expérimentale d'équilibre internucléaire soit $2r = 2{,}003\,a_0$. La détermination des paramètres et de l'énergie doit se faire par la résolution des deux équations

$$(5)\qquad E_a = E_b = E_c.$$

Étant donné la complexité de celles-ci, il convient d'opérer par itération en partant de valeurs approchées de $c$ et $\delta$. Le problème ayant déjà été traité par la méthode de variation, nous avons utilisé les valeurs admises $c' = 0{,}448$ et $\delta' = 1{,}35$ comme première approximation. Ceci conduit pour les énergies à trois résultats assez voisins, soit, en unités atomiques $(e^2/a_0)$ :

$$(6)\qquad E'_a = -0{,}5985,\qquad E'_b = -0{,}6028,\qquad E'_c = -0{,}5956.$$

L'énergie expérimentale se situant à $-0{,}5994$, on remarquera que la fonction déduite de la méthode de variation apparaît surtout comme satisfaisante dans le domaine voisin de la liaison. L'ajustement conforme à la théorie de l'intégration curviligne peut maintenant être terminé au moyen des interpolations

$$(7)\qquad \begin{cases} E_a = E'_a + \dfrac{\partial E_a}{\partial c}\Delta c + \dfrac{\partial E_a}{\partial \delta}\Delta\delta, \\ E_b = E'_b + \dfrac{\partial E_b}{\partial c}\Delta c + \dfrac{\partial E_b}{\partial \delta}\Delta\delta, \\ E_c = E'_c + \dfrac{\partial E_c}{\partial c}\Delta c + \dfrac{\partial E_c}{\partial \delta}\Delta\delta. \end{cases}$$

Après le calcul effectif des dérivées partielles présentes dans les rela-

tions (7), les valeurs de $\Delta c$ et $\Delta\partial$ seront connues par application des relations (5). On aboutit de cette manière à

$$(8) \qquad c = c' + \Delta c = 0{,}4439, \qquad \partial = \partial' + \Delta\partial = 1{,}3462,$$

ce qui fixe $E_a = E_b = E_c$ à $-0{,}5983$.

L'énergie trouvée est exacte à moins de 2 ‰ près.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) J. Guy, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 991.

(2) L. Pauling et E. B. Wilson, *Introduction to quantum mechanics*, p. 333.

(3) E. T. Whittaker et G. N. Watson, *Modern analysis*, p. 346.

(*École Polytechnique, Groupe de Chimie théorique.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la cryométrie et l'analyse thermique des mélanges de chlorures et bromures d'argent et de potassium fondus.* Note (*) de MM. **Yves Doucet** et **Michel Bizouard**, transmise par M. Gustave Ribaud.

L'analyse thermique des mélanges KBr + AgCl et KCl + AgBr dans toute l'étendue des concentrations montre une grande similitude. Il y a formation de cristaux mixtes et un point singulier pour les mélanges équimoléculaires KBr-AgCl ou KCl-AgBr. Les coefficients de partage dans les phases solides et liquides sont donnés pour quelques points particuliers.

Dans une Note précédente [1], nous avons donné les résultats de l'étude de la conductibilité électrique des mélanges AgCl + KBr et AgBr + KCl, en signalant une particularité des mélanges équimoléculaires.

Pour savoir s'il y a formation effective d'un composé d'addition, nous avons tracé les diagrammes thermiques des mélanges binaires de ces sels en prenant successivement chacun d'eux comme solvant, pour toutes les concentrations allant du sel pur à l'eutectique.

L'appareillage usuel de cryométrie dans les sels fondus a été décrit ailleurs [2].

La courbe cryométrique de AgBr dissous dans KCl présente trois tronçons (*fig.* 1). On porte en ordonnées l'abaissement molaire $\theta/x_2$ en appelant $x_2$ la fraction molaire de AgBr mis en solution. La première partie décroissante, va jusqu'à $x_2 = 0{,}05$ et l'extrapolation à l'origine passe par 530, très différent de la constante cryométrique qui est $2 \times (1{,}986 \times 1041^2)/6100 = 708$. Il se forme indubitablement des cristaux mixtes. Soit $x'_2$ la fraction molaire de AgBr dans la phase solide. Le coefficient de partage à la limite est $\rho_0$ tel que

$$1 - \rho_0 = \frac{530}{708} = 0{,}75,$$

soit

$$\left(\frac{x'_2}{x_2}\right)_{\mathrm{AgBr}} = 0{,}25.$$

Ce coefficient de partage atteint un maximum pour $x_2 = 0{,}05$ qui vaut 0,35. Corrélativement, le solvant a aussi un coefficient de partage donné par

$$\operatorname{Log}\left(\frac{x_1}{x'_1}\right)^2 = \frac{L_1}{R}\left(\frac{1}{T_{01}} - \frac{1}{T}\right),$$

en supposant la solution idéale, ce qui est à peu près certain, puisque les ions sont de mêmes valences et s'interchangent dans le réseau cristallin. Pour la valeur ci-dessus, T = 1017,8° K il vient

$$\left(\frac{x'_1}{x_1}\right)_{\mathrm{KCl}} = 1{,}05.$$

La deuxième partie ascendante présente un point singulier pour une mise en solution équimoléculaire. En ce point, le coefficient de partage du solvant est

$$\left(\frac{x'_1}{x_1}\right)_{\text{KCl}} = 1,62.$$

La troisième partie va de $x_2 = 0,5$ à l'eutectique $T = 605^\circ$ K pour lequel $x'_1/x_1$ atteint 2,91.

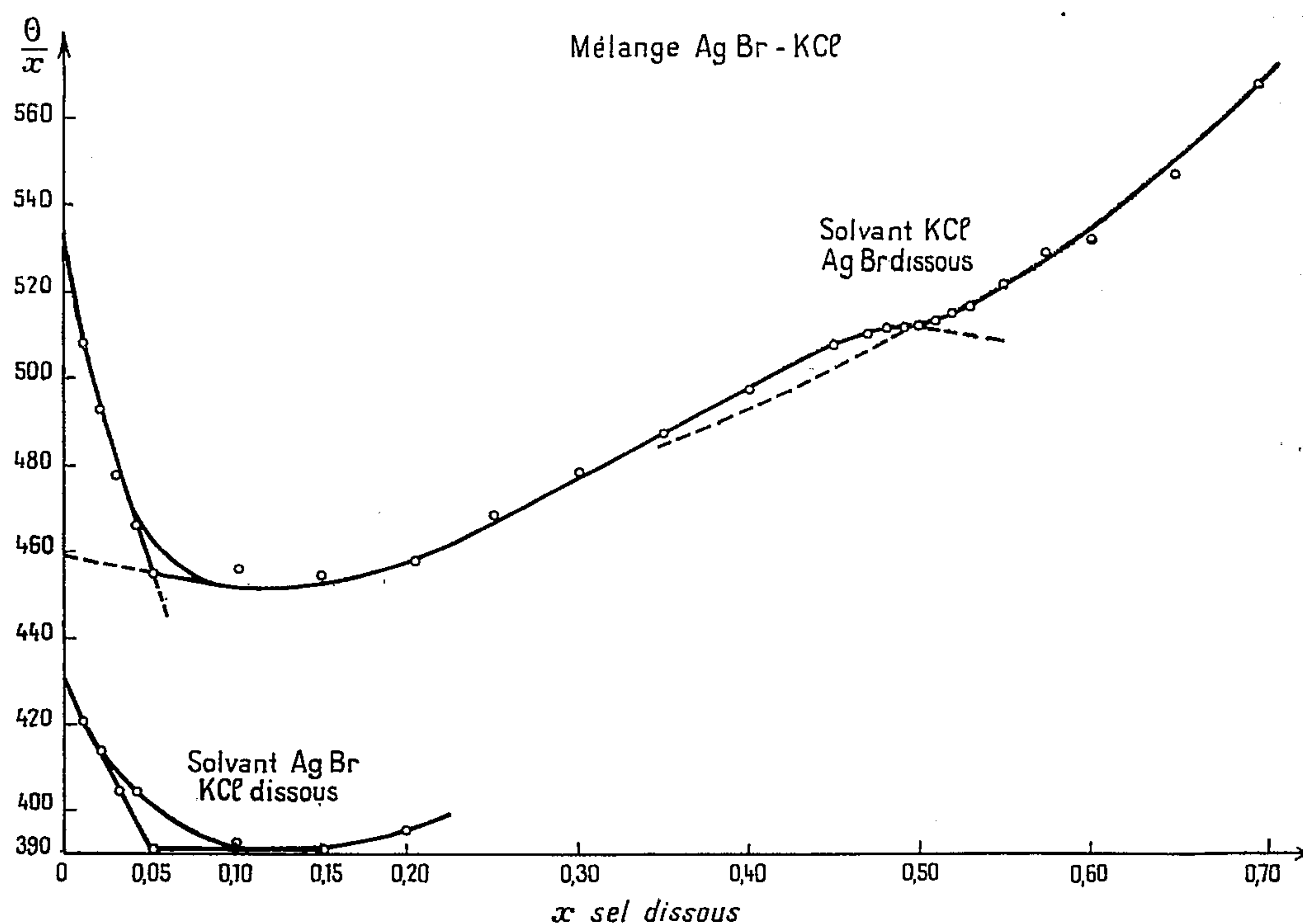



Fig. 1.

Si maintenant on prend AgBr comme solvant, dans lequel on dissout KCl, on obtient une courbe de même allure jusqu'à l'eutectique $x_1 = 0,24$ en KCl.

Le coefficient de partage à l'origine est $\rho'_{\text{KCl}} = 0,5$ pour le sel dissous, et à l'eutectique pour le solvant

$$\left(\frac{x'_2}{x_2}\right)_{\text{AgBr}} = 1,12.$$

D'autre part, nous avons fait de même l'étude des mélanges KBr-AgCl. Avec KBr comme solvant, on retrouve une courbe cryométrique de même allure que celle de KCl. Elle comporte aussi trois parties. Le coefficient de partage de AgCl en solution infiniment diluée est

$$\left(\frac{x'_4}{x_4}\right)_{\text{AgCl}} = 0,25.$$

(On prend L = 7 600, mesure calorimétrique, ce qui donne avec T = 1004°K, $\lambda = 265$.)

Le maximum est 0,31, très voisin de celui de AgBr. On retrouve le point singulier à $x_4 = 0,5$ pour lequel le calcul donne

$$\left(\frac{x'_3}{x_3}\right)_{\text{KBr}} = 1,65$$

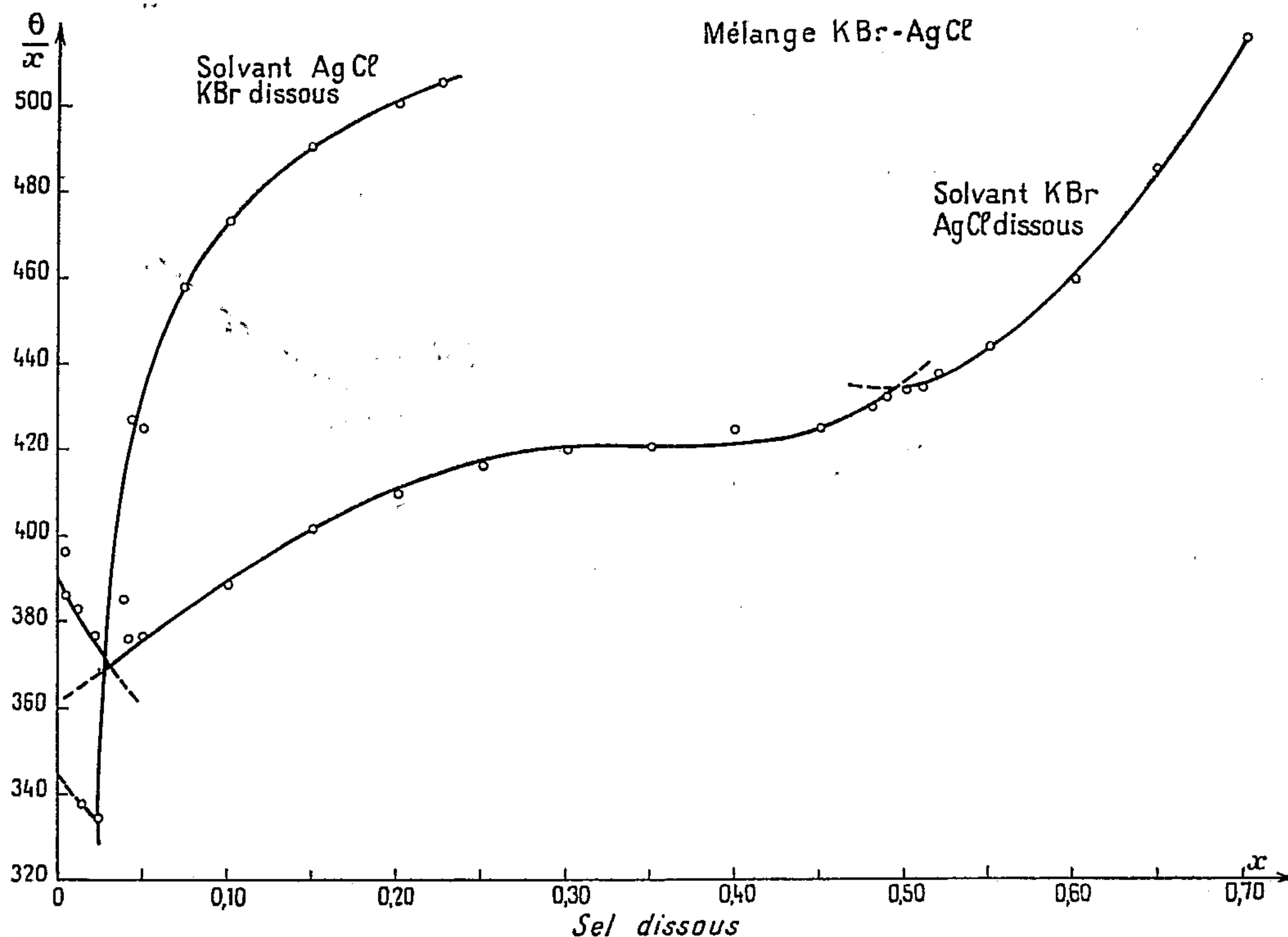



Fig. 2.

très voisin aussi de celui de KCl. Enfin, à l'eutectique, commun à celui du mélange précédent (605° K), on a aussi

$$\left(\frac{x'_3}{x_3}\right)_{\text{KBr}} = 3.$$

De même et enfin, avec AgCl utilisé comme solvant, la courbe cryométrique de KBr dissous donne encore un coefficient de partage à la limite, de 0,5 comme KCl.

Cette similitude des résultats et ces formations de cristaux mixtes s'expliquent par l'interpénétration des réseaux cristallins résultant des échanges $Ag^+$ et $K^+$. Elle explique aussi l'intersection de nos courbes de conductibilité pour les mélanges équimoléculaires de AgCl et KBr ou de AgBr et KCl.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) Doucet-Bizouard, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 73.

(2) Doucet, *Techniques modernes de la Cryométrie*, Dunod, Paris, p. 77.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Structure de bandes et mécanismes de dispersion dans le tellurure et le séléniure de mercure monocristallins.* Note (*) de M. **Michel Rodot** et Mme **Huguette Rodot**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Préparation de monocristaux de HgSe et HgTe. Mesures montrant que la bande de conduction est probablement isotrope dans HgTe et formée d'ellipsoïdes dans HgSe. Dans ces deux composés, la dispersion par les phonons acoustiques est prédominante.

Dans une Communication antérieure [1], nous avons donné des propriétés thermomagnétiques du tellurure de mercure polycristallin de types *n* et *p*. Nous rendons compte ici d'une extension de cette étude.

1. *Préparation des monocristaux.* — Des monocristaux de HgTe et HgSe ont été préparés par fusion de zone en ampoules scellées, sous pression de vapeur de mercure. On utilise un double four : un premier générateur H. F. permet de contrôler la température du point le plus froid de l'ampoule, déterminant la tension de vapeur; un deuxième générateur H. F. assure la fusion d'une zone. Les bobines de chauffage étant fixes, les ampoules sont tirées à la vitesse de 2 cm/h. Après trois passes, on obtient des cristaux de diamètre 8 mm, de longueur 10 cm.

Nous avons mesuré les températures de fusion de HgTe et HgSe, qui ont été trouvées égales à $655 \pm 5^{\circ}$ C et $765 \pm 5^{\circ}$ C respectivement.

La direction de facile croissance est la direction [111].

2. *Mesures de magnétorésistance.* — Pour des monocristaux de type *n*, nous avons mesuré la variation de la magnétorésistance en fonction de l'angle entre le champ magnétique et le courant électrique, ce dernier étant sensiblement orienté suivant la direction [111].

Pour HgTe, l'effet longitudinal (champs parallèles) est beaucoup plus faible que l'effet transversal (champs perpendiculaires); pour HgSe, l'effet longitudinal est nettement plus grand que l'effet transversal.

Ces mesures seront poursuivies. D'ores et déjà, on peut en conclure que : dans HgTe, la bande de conduction peut avoir la forme « standard » isotope (une confirmation sera obtenue en utilisant une autre orientation cristalline). Dans HgSe, la bande de conduction ne peut pas avoir la forme « standard », elle pourrait être constituée par quatre ou huit ellipsoïdes de révolution centrés sur les directions [100].

3. *Mécanismes de dispersion et masse efficace des électrons dans* HgTe. — En supposant la bande de conduction isotrope, nous pouvons interpréter quantitativement les résultats expérimentaux antérieurs [1]. Le pouvoir thermoélectrique dans un champ magnétique transversal infini est calculé, en utilisant la formule

$$\mathrm{Q(H)} - \mathrm{Q(O)} = [\mathrm{Q}(\infty) - \mathrm{Q(O)}]\frac{y^2}{1+y^2}; \qquad y = \mu_{\mathrm{H}}\frac{\mathrm{H}}{c}$$

($\mu_H$, mobilité de Hall). Q (H) et Q (O) sont donnés, pour deux échantillons de type $n$, dans [1].

A partir de Q ($\infty$) et du nombre d'électrons libres $n$ (déduit de la mesure d'effet Hall), on obtient le niveau de Fermi réduit $\eta$, puis la masse efficace $m^*$, d'après les formules

$$Q(\infty) = -\frac{k}{e}\left[\frac{5}{3}\frac{F_{\frac{3}{2}}(\eta)}{F_{\frac{1}{2}}(\eta)} - \eta\right]; \qquad n = \frac{(2m^*kT)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 h^3} F_{\frac{1}{2}}(\eta),$$

où $F_i$ désignent les intégrales de Fermi-Dirac. Les formules ci-dessus ont été justifiées dans une publication antérieure [2].

Enfin, on déduit l'indice de dispersion $r$ ($\tau \propto \varepsilon^r$, $\tau$, temps de relaxation; $\varepsilon$, énergie de l'électron) de la comparaison des effets MTE mesurés et calculés. L'effet calculé est [2], pour $r = 0{,}5$ :

$$[Q(\infty) - Q(O)]_{\text{cal}, r=0,5} = -\frac{k}{e}\left[\frac{5}{3}\frac{F_{\frac{3}{2}}(\eta)}{F_{\frac{1}{2}}(\eta)} - \frac{3}{2}\frac{F_2(\eta)}{F_1(\eta)}\right],$$

et $r$ est fourni par l'interpolation linéaire :

$$\frac{0{,}5}{r} = \frac{[Q(\infty) - Q(O)]_{\text{mes}}}{[Q(\infty) - Q(O)]_{\text{cal}, r=0,5}}$$

qui est presque exacte, pour $-1/2 \leqq r \leqq +3/2$, quel que soit $\eta$.

Les résultats de ce calcul sont les suivants :

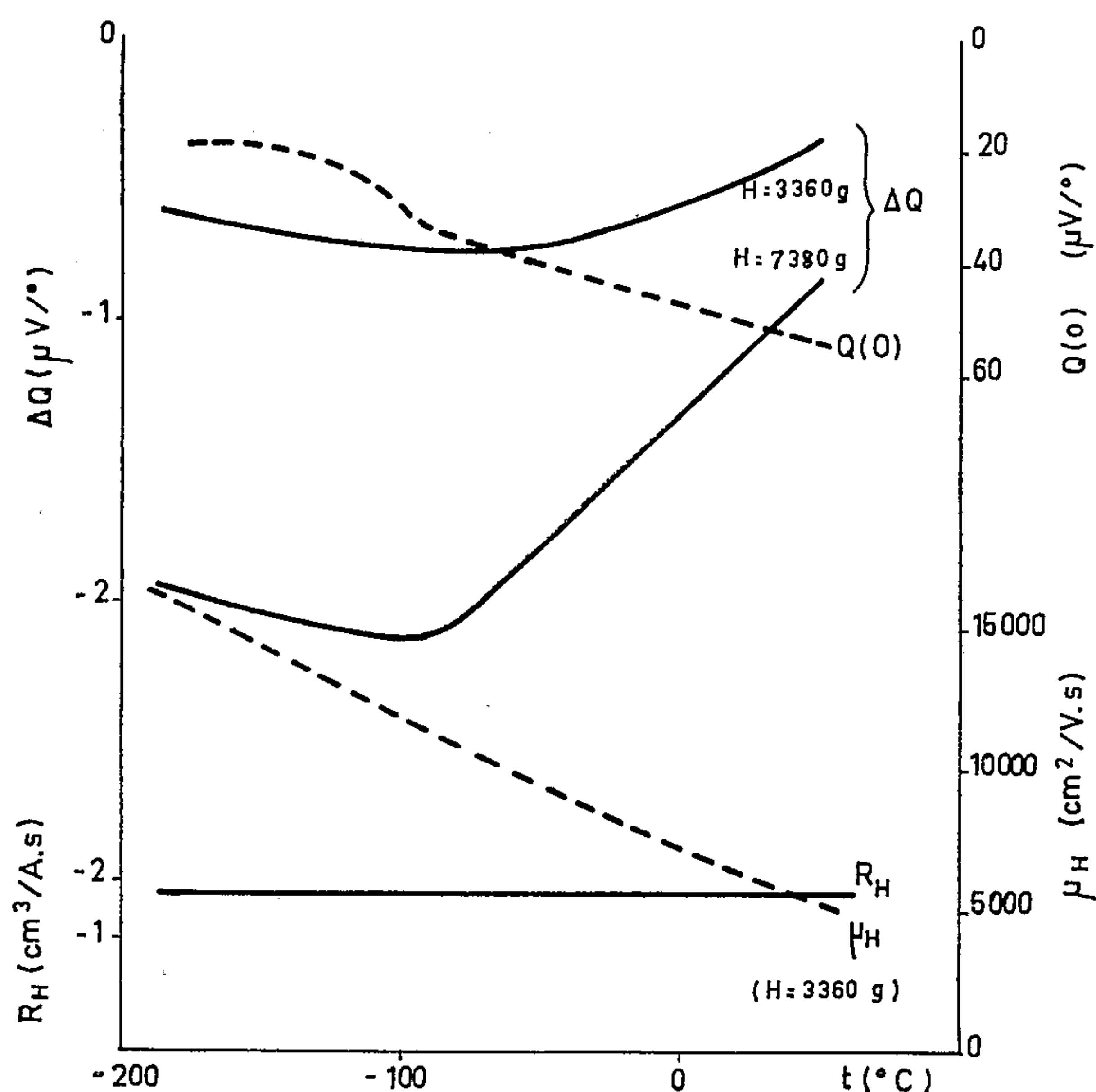
| Éch. | T (°K). | $n$ ($10^{17}$ lm³). | $\mu_H$ ($10^4$ cm²/V.s) | $\eta$. | $r$. | $\frac{m^*}{m_0}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| β | 100 | 1,7 | 2,2 | 12,7 | +1,28 | 0,010 |
| | 173 | 2,5 | 2,2 | 3,96 | 0 | 0,023 |
| | 200 | 3,05 | 2,0 | 3,30 | −0,06 | 0,027 |
| | 300 | 3,6 | 2,1 | 2,19 | −0,17 | 0,028 |
| γ | 100 | 3,4 | 2,2 | 29 | +1,50 | 0,007 |
| | 173 | 3,45 | 2,2 | 5,32 | +0,12 | 0,022 |
| | 200 | 3,9 | 2,0 | 3,98 | +0,02 | 0,027 |
| | 300 | 5,0 | 1,8 | 2,50 | −0,23 | 0,031 |

La valeur de $r$ confirme que les centres de dispersion sont les impuretés ionisées à basse température et les phonons acoustiques à température élevée.

La variation de $m^*/m_0$ avec T a déjà été observée pour InSb.

4. *Mécanisme de dispersion dans* HgSe. — Les mêmes mesures de Q (O), Q (H), $R_H$, $\mu_H$ ont été faites sur deux échantillons de HgSe, de type $n$. Un échantillon, de pureté $n = 3{,}5.10^{18}$ cm$^{-3}$, a donné les résultats de la figure 1. A cause de la structure probable (en ellipsoïdes) de la bande de conduction, nous pouvons seulement en déduire le mécanisme de dispersion et non la valeur de la masse efficace. Les mesures s'accordent avec une valeur de $r$ toujours négative, comprise entre $-0{,}2$ et $-0{,}5$ : la

dispersion par les phonons acoustiques est donc prédominante dans HgSe. On remarque que, pour HgSe, les impuretés ionisées sont des centres très peu efficaces. La dépendance de $\mu$ avec T suit à peu près, à la température ambiante, la loi $\mu \propto T^{-2}$.




*Conclusions.* — Nous retiendrons que :

*a.* dans HgTe et HgSe, la dispersion par les phonons acoustiques est prédominante;

*b.* la bande de conduction de HgTe est probablement isotrope, avec une masse efficace faible, variable avec la température. A 300° K, $m^* = 0{,}030\ m_0$.

*c.* la bande de conduction de HgSe est probablement constituée par un système d'ellipsoïdes.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) M. Rodot, H. Rodot-Fumeron, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 937.
(2) M. Rodot, *J. Phys. Chem. Solids*, 8, 1959, p. 358.

*(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, Bellevue, Seine-et-Oise.)*

MAGNÉTISME. — *Comportement magnétique d'un antiferromagnétique en hélice.* Note (*) de MM. **André Herpin** et **Pierre Mériel**, présentée par M. Francis Perrin.

La variation de la structure magnétique en fonction du champ magnétique a été étudiée par diffraction des neutrons. La théorie permet de retrouver les propriétés magnétiques macroscopiques.

1. Dans une publication précédente ([1]), nous avons exposé la structure magnétique de l'alliage $MnAu_2$ : tous les moments magnétiques des atomes appartenant à un même plan perpendiculaire à l'axe quaternaire sont parallèles; les moments magnétiques de deux plans successifs font entre eux un angle de 51° ([2]), soit approximativement $2\pi/7$. Nous avons étudié, par diffraction de neutrons, comment cette structure était sensible à l'action d'un champ magnétique. Pour cela, nous avons cherché l'influence, sur l'intensité des raies magnétiques, d'un champ parallèle au vecteur de diffusion. La figure 1 résume les résultats de cette étude. On voit que les

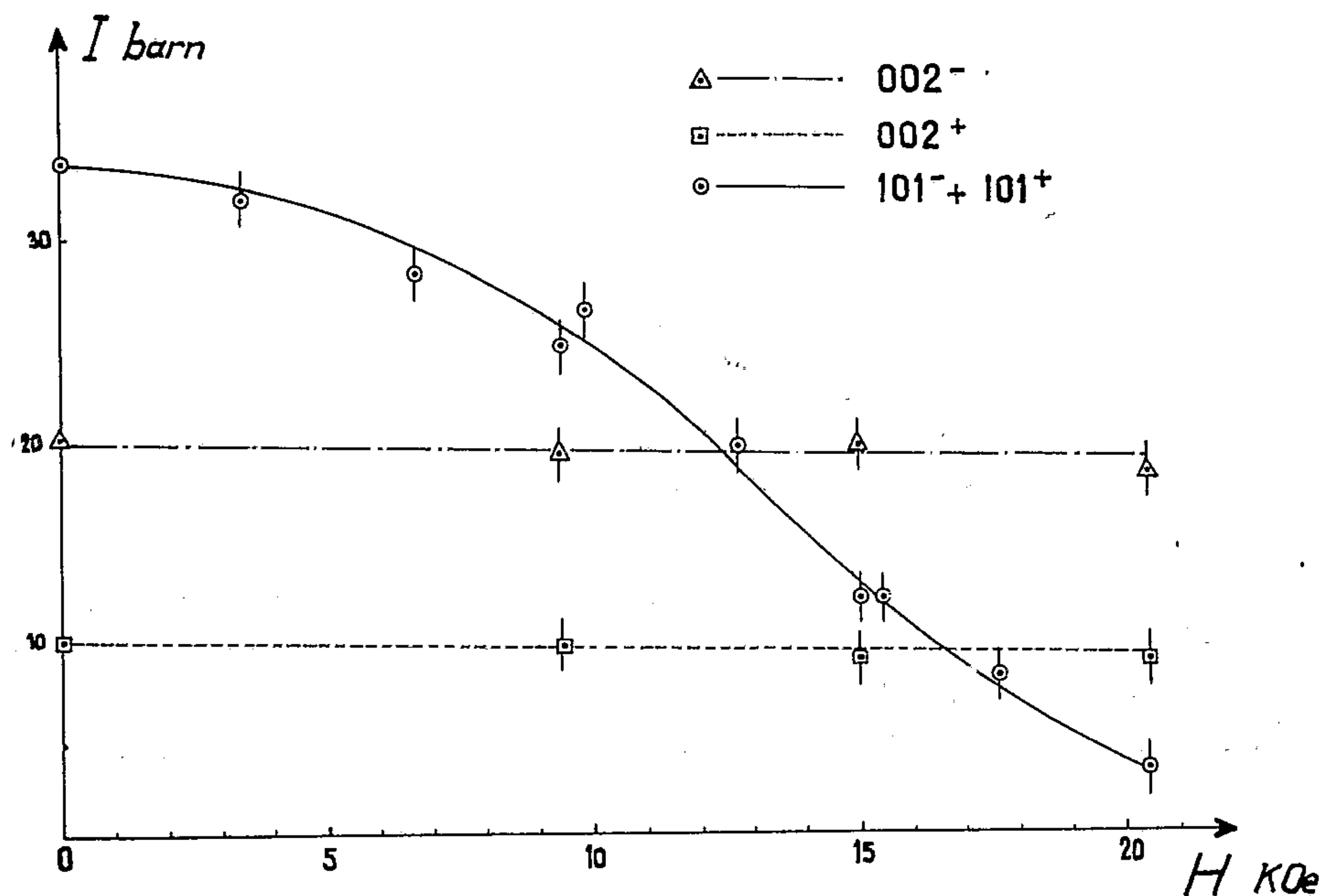



Fig. 1.

raies du type (001) sont insensibles au champ magnétique, alors que l'intensité des raies (*hkl*) décroît en fonction du champ. Ceci montre que :

*a.* un champ de 17 kOe est insuffisant pour faire sortir les moments magnétiques hors d'un plan perpendiculaire à l'axe quaternaire, ce qui peut s'expliquer par l'existence d'un champ cristallin extrêmement fort;

*b.* la composante du champ perpendiculaire à l'axe *c* est capable de

faire tourner les moments magnétiques dans leur plan. Cette variation tout d'abord lente devient très rapide à partir d'un champ seuil. Ce comportement est analogue au comportement magnétique observé par Meyer et Taglang ([3]).

2. Nous avons calculé le comportement, en fonction d'un champ magnétique perpendiculaire à l'axe quaternaire d'un antiferromagnétique en hélice caractérisé par des interactions entre plans premiers voisins et entre plans seconds voisins. Nous désignerons par $\alpha$ et $\beta$ ces interactions rapportées à un atome de moment magnétique $M_0$. L'angle entre les moments de deux plans successifs est donné par

$$\cos\varphi = -\frac{\alpha}{4\beta}.$$

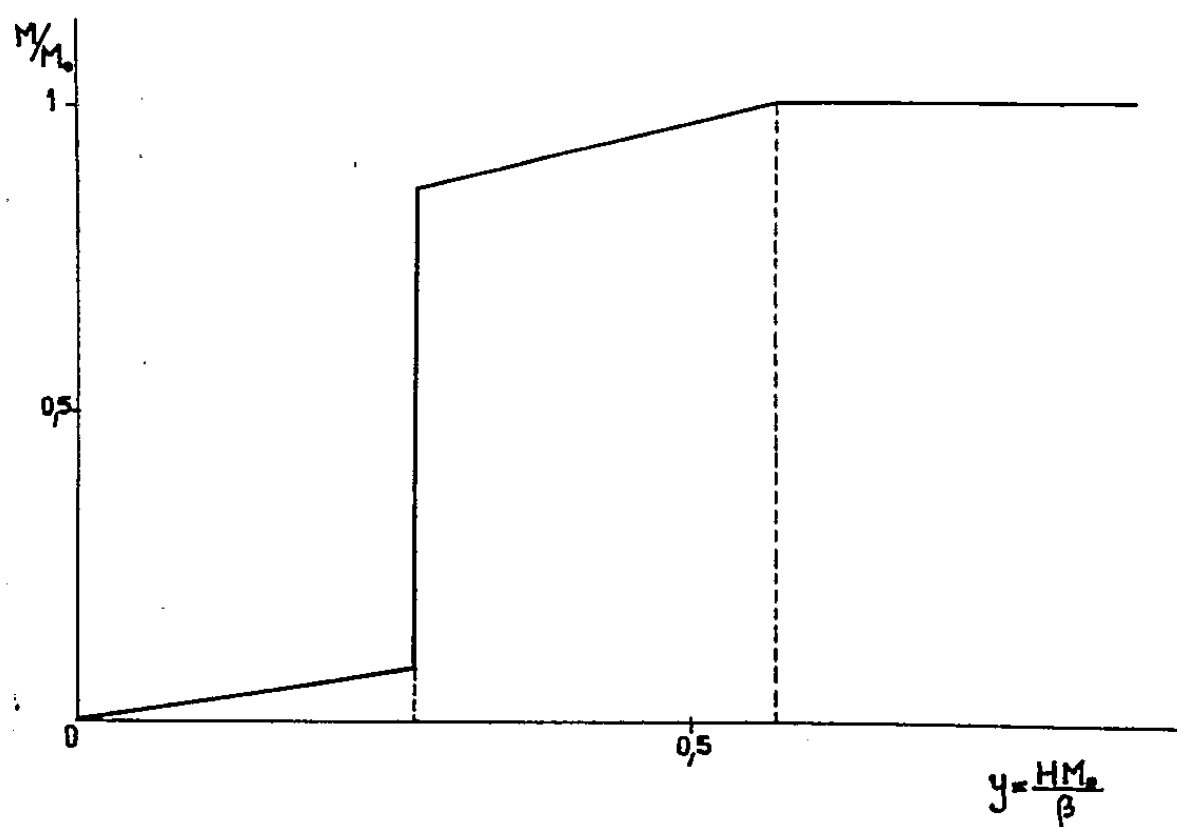



Fig. 2.

Pour la susceptibilité initiale, nous avons trouvé, en accord avec le calcul de Yoshimori ([4]) :

$$\chi_0 = -\frac{NM_0^2}{8\beta}\left[\sin^2\varphi\cos 2\varphi - 4\cos^2\varphi\sin^2\frac{\varphi}{2}\right]^{-1}.$$

Les moments magnétiques sont tous parallèles au champ magnétique pour des champs supérieurs au champ limite $H_0$ donné par

$$H_0 = \frac{4\beta}{M_0}\left[\sin^2\varphi - 4\cos\varphi\sin^2\frac{\varphi}{2}\right].$$

Quel que soit l'angle $\varphi$, nous trouvons que le produit $\chi_0 H_0$ est inférieur à l'aimantation à saturation $NM_0$, ce qui signifie qu'il est nécessaire que la susceptibilité différentielle prenne des valeurs très supérieures à $\chi_0$, donc qu'il existe un champ seuil au-delà duquel il y a variation rapide de l'aimantation. Cette variation sera d'autant plus rapide que $\chi_0 H_0/NM_0$ sera plus petit.

On voit que cet effet est plus important si $\varphi < \pi/2$ ($\alpha < 0$, $\beta > 0$) que si $\varphi > \pi/2$ ($\alpha > 0$, $\beta > 0$).

La variation de l'aimantation en fonction du champ peut se faire par calcul numérique. La figure 2 donne le résultat pour le cas de $MnAu_2$ où $\varphi = 2\pi/7$. On voit que pour un champ seuil égal à $0{,}487\ H_0$, il y a variation brusque de l'aimantation.

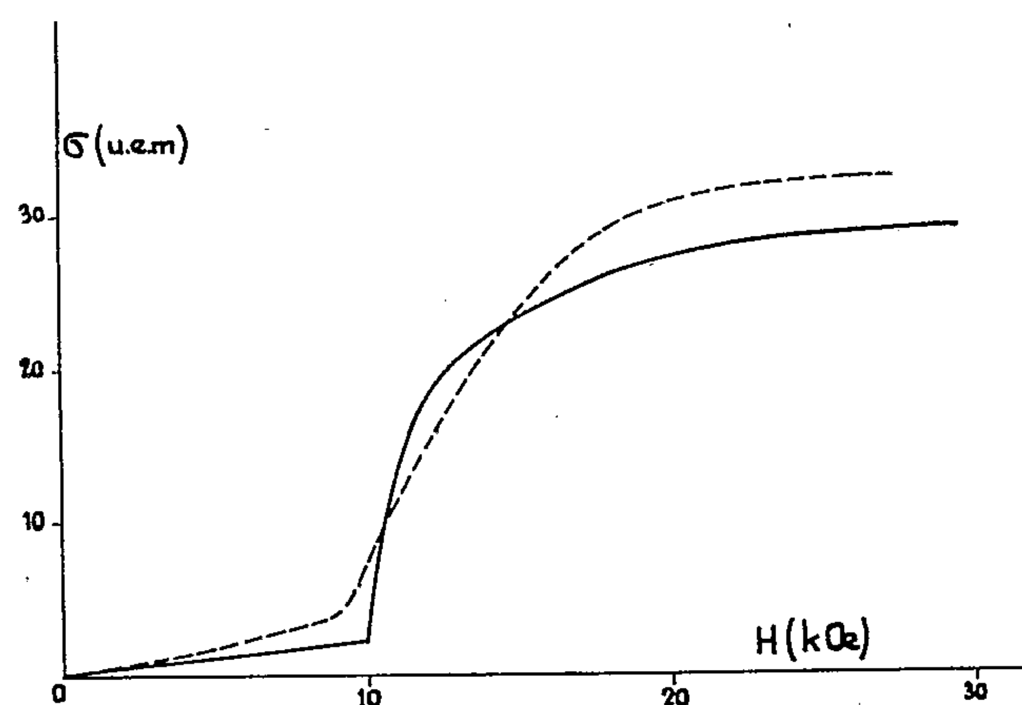



Fig. 3.

3. En admettant que le champ cristallin soit suffisant pour que seule la composante perpendiculaire à l'axe *c* agisse, on peut calculer la variation d'aimantation d'un polycristal en fonction du champ par une opération de moyenne. Le résultat de ce calcul est reporté sur la figure 3 où la courbe en pointillés représente la variation d'aimantation mesurée par Meyer et Taglang, le champ limite $H_0$ étant pris égal à 20 kOe.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) A. Herpin, P. Mériel et J. Villain, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1334.

(2) L'angle de 102° signalé dans (1) correspond, contrairement à ce que nous avons dit, à l'angle des moments de deux plans séparés par une distance *c*.

(3) Meyer et Taglang, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 457.

(4) Yoshimori, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, n° 6, 1959, p. 807.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Stabilisation d'un champ magnétique au moyen d'un ensemble galvanométrique à photocellules.* Note (*) de M. **Robert Stefant**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Pour assurer la stabilité dans le temps d'un champ magnétique dans l'entrefer d'un électroaimant, avec une fluctuation résiduelle d'amplitude inférieure à $10^{-5}$ en valeur relative, il s'est avéré indispensable, ces dernières années, de mettre en jeu un dispositif à contre-réaction agissant directement sur le champ lui-même. Plusieurs dispositifs de ce genre sont connus et l'on peut, en théorie, les classer en considérant comment varie le degré de contre-réaction avec la fréquence de la composante de Fourier des fluctuations éventuelles. Ainsi dans une première catégorie d'appareils, le taux de contre-réaction est constant dans une large plage de fréquence et corrélativement la chaîne de contre-réaction comporte un intégrateur, [H. Primas et H. H. Günthard ([1]), Fric ([2])]; dans une deuxième catégorie, la chaîne est simplifiée et ne comporte plus d'élément purement intégrateur et corrélativement le taux de contre-réaction varie avec la fréquence. Nous étudions ici un stabilisateur de ce genre, utilisant un amplificateur à galvanomètre original, dérivé de celui de Sauzade ([3]).

Cet appareil, dont le montage optique est grandement simplifié par l'utilisation de photocellules différentielles au sulfure de cadmium, présente un bruit de fond ramené à l'entrée d'environ 50 mµV (*fig.* 1); nous pouvons donc espérer déceler une variation de flux très faible, lorsque le galvanomètre est attaqué par une bobine de captation convenable.

2. *Principe de la stabilisation.* — Considérons l'amplificateur à galvanomètre muni de sa bobine de captation divisée en deux demi-bobines embrochées sur chacun des pôles de l'électroaimant à stabiliser (*fig.* 2). Sous l'action d'une variation de champ $h$ qui se manifeste à l'intérieur de l'entrefer, la bobine engendre une tension qui est amplifiée par le galvanomètre, puis par l'amplificateur différentiel. La sortie de ce dernier attaque une bobine de correction divisée en deux demi-bobines qui entourent aussi les pôles de l'électroaimant. La tension d'entrée de l'amplificateur en notation symbolique $p$, est

$$V_1 = K(p)\,ph,$$

K ($p$) étant le gain de l'amplificateur qui, nous le verrons, dépend de $p$. Avec compensation, le champ à l'intérieur de l'entrefer devient $h' = h - nI_2$, $I_2$ étant le courant de compensation et $n$, une constante de proportionnalité. La tension de sortie devient alors

$$V_2 = Kp(h - nI_2) = Kp\left(h - n\frac{V_2}{R}\right). \qquad (1)$$

Le facteur de régulation N est donc

$$\frac{1}{N} = \frac{h'}{h} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{1 + \frac{Knp}{R}}.$$

Le facteur de régulation croît avec la fréquence lorsque K reste constant. Le gain de l'amplificateur décroissant rapidement avec la fréquence, il est nécessaire d'étudier les conditions de stabilité.

Nous avons, à cet effet, mesuré la loi d'affaiblissement de l'amplificateur à galvanomètre (type TS 4 D, Sefram) en fonction de la fréquence (*fig.* 3). Nous observons que la réponse est constante à $\pm$ 3 dB près de 0 à 20 Hz,

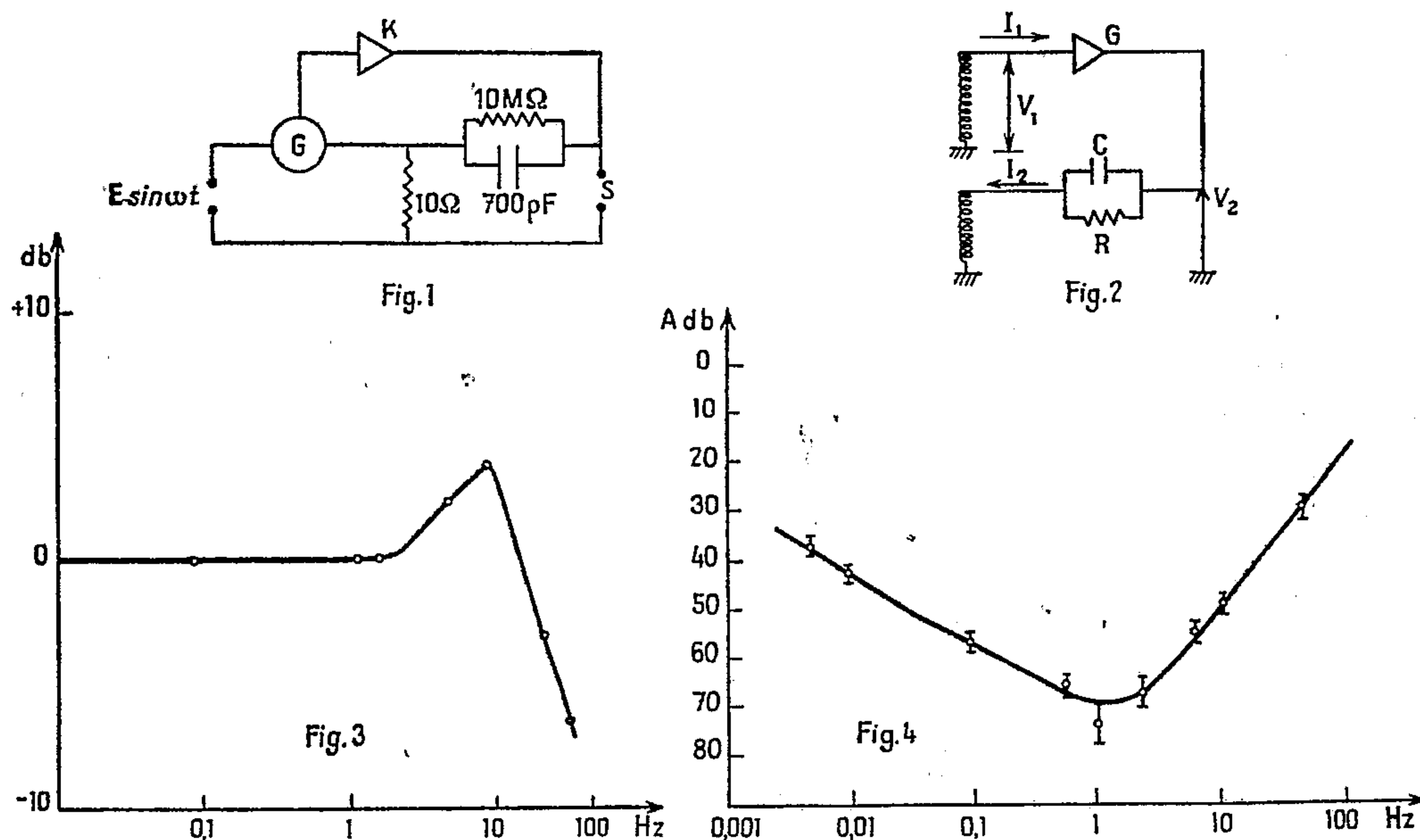



Fig. 1. — Amplificateur à photocellules.
Fig. 2. — Ensemble stabilisateur C = $10^4$ pF, R = 300 k.
Fig. 3. — Courbe de réponse de l'amplificateur à galvanomètre.
Fig. 4. — Courbe d'affaiblissement du champ en fonction de la fréquence.

mais qu'ensuite elle évolue suivant une loi défavorable en $1/p^2$, c'est-à-dire avec une pente de 12 dB/octave.

La bobine de captation présente une self qui introduit dans la fonction de transfert K ($p$) un terme en $1/p^3$, donc une pente de 18 dB/octave. La contre-réaction dépendant de $p$ [équ. (1)], le retard de phase est, de ce fait, partiellement compensé; il est donc plus favorable avec le type d'amplificateur employé de ne pas introduire d'intégration dans la chaîne de contre-réaction. Pour assurer une marge de stabilité, on a ajouté un réseau à avance de phase CR.

3. *Conditions d'expériences.* — Le bruit de fond de l'appareil ramené à l'entrée est d'environ 50 mμV. Il suffit alors d'une bobine de captation

de 8 000 spires pour assurer une régulation maintenant les variations résiduelles de champ à un niveau de l'ordre du millicersted pendant 5 mn. La bobine de contre-réaction dont l'impédance est faible devant la résistance de contre-réaction compte 6 000 spires.

4. *Résultats.* — *a.* Nous avons mesuré le facteur de stabilisation dans le champ résiduel de l'électroaimant (30 gauss environ) en introduisant des perturbations artificielles sinusoïdales à différentes fréquences s'échelonnant de 0,005 à 50 Hz. Les résultats sont traduits dans la figure 4.

*b.* Nous avons alimenté l'électroaimant par une alimentation stabilisée ([4]). Les différentes tensions captées par la bobine sont de l'ordre de 50 mV pour 50 Hz et de 10 mV pour le 300 Hz. Nous voyons (*fig.* 4) que le facteur de stabilisation à 50 Hz est de 30 environ; après stabilisation, les fluctuations du champ à 50 Hz dans l'entrefer ne sont plus que de $2.10^{-4}$ Oe; quant au 300 Hz, la self de l'électroaimant étant assez importante pour l'atténuer, il correspond à une variation de champ de $10^{-4}$ Oe.

*c.* Nous avons observé une stabilité de $10^{-6}$ pendant 10 mn sur une raie de l'alcool au moyen d'un spectrographe dont l'émetteur est piloté par un quartz. La stabilité de ce quartz étant de $10^{-6}$, nous n'avons pas pu déterminer la limite exacte de la stabilité du champ.

(*) Séance du 15 février 1960.

([1]) H. PRIMAS et H. H. GÜNTHARD, *Rev. Sc. Instr.*, 28, n° 7, 1957, p. 510.
([2]) C. FRIC, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3602.
([3]) M. SAUZADE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 727.
([4]) M. SAUZADE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 205.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur certains problèmes de statistique introduits par les techniques de temps de vol et par l'étude des fluctuations de temps de transit.* Note (*) de MM. **André Blanc-Lapierre** et **Pierre Dumontet**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie deux modèles statistiques introduits notamment par les techniques de temps de vol en Physique nucléaire. Ils correspondent à des mesures reposant sur l'utilisation de faisceaux pulsés, soit de façon aléatoire, soit de façon périodique.

1. *Introduction.* — Dans une Note précédente, dont nous conservons les notations [1], nous avons étudié un modèle statistique introduit notamment par les techniques de temps de vol. Les paramètres $p_\mu$ et $p_\nu$ utilisés s'interprètent alors comme probabilités de détection d'une particule avant et après le vol. $p_\mu$ et $p_\nu$ peuvent, dans certains cas, être petits ce qui augmente l'imprécision de la détermination de $g(\tau)$. Sous certaines conditions, il est possible de remédier à la perte de sensibilité due à l'existence de $p_\mu$ en utilisant un faisceau de particules modulé et en étudiant la corrélation non plus entre X $(t)$ et Y $(t)$ mais entre la modulation $\rho(t)$ de ce faisceau et Y $(t)$ :

On modifie alors le schéma déjà étudié [1] comme suit : La densité $\rho(t)$ de la suite poissonnienne des $t_j$ dépend de $t$; les conditions $b$, $c$, $d$ du modèle précédent sont inchangées. La distribution des $\theta_j$ est une distribution de Poisson de densité

$$\rho_\nu(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\theta) g(t-\theta)\, d\theta. \tag{10}$$

En introduisant des moyennes temporelles, on obtient

$$\overline{\rho(t)\rho_\nu(t+\tau)}^{(t)} = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\theta) C_\rho(\tau+\theta)\, d\theta, \tag{11}$$

avec

$$C_\rho(\tau) = \overline{\rho(t)\rho(t+\tau)}^{(t)}, \tag{12}$$

$C_\rho$ est, au sens des moyennes temporelles, la fonction de corrélation de $\rho(t)$. On obtiendra aisément $g(\tau)$ à partir de (11) si $\rho(t)$ se présente comme une fonction à corrélation microscopique, du moins pour $|\tau| < \tau_0$, où $\tau_0$ est tel que $g(\tau)$ soit négligeable pour $|\tau| > \tau_0$. Nous allons étudier deux modèles pour lesquels cette condition est satisfaisante.

2. *Modèle utilisant une densité $\rho(t)$ elle-même aléatoire.* — *a.* Introduisons une nouvelle suite stationnaire d'instants poissonniens... $\zeta_k$... de densité *constante* $\mu$; définissons $\rho(t)$ par

$$\rho(t) = \sum \rho_0 \varphi(t-\zeta_k), \tag{13}$$

où $\varphi(t)$ vaut 1 pour $|t| \leq \delta/2$ et zéro pour $|t| > \delta/2$.

Les $t_j$, $s_j$, $\xi_j$ et $\theta_j$ s'obtiennent à partir de $\rho(t)$ comme précédemment. $Y(t)$ reste défini comme dans la Note précédente (¹) et l'on prend $S(t) = \varphi(t)$. Z est maintenant égal à

$$Z(T, \tau) = \frac{1}{T}\int_0^T \rho(t) Y(t+\tau)\, dt. \tag{14}$$

*b*. On a, pour les propriétés des deux premiers ordres, et en supposant que $g(\tau)$ varie peu sur l'intervalle de temps $\delta$ :

$$E\{Z\} = \mu\,\delta^3 p_\nu \rho_0 [g(\tau) + \mu], \tag{15}$$

$$\begin{aligned}\sigma_Z^2 = \frac{\mu\,\delta^4 p_\nu \rho_0}{T}\Big\{ & \frac{2}{3}[\mu + g(\tau)] + \mu\delta[\mu + 2g(\tau)] \\ & + \rho_0 p_1 \delta^2 \Big[4\mu(\mu + g(\tau)) + \mu\int g^2(\tau)\, d\tau \\ & + \mu\int g(\tau+\alpha) g(\tau-\alpha)\, d\alpha + g^2(\tau)\Big]\Big\}.\end{aligned} \tag{16}$$

Pour $\mu\delta \ll 1$ et $\rho_0 \delta p_\nu \ll 1$, $\sigma_Z^2$ se réduit à

$$\sigma_Z^2 = \frac{2\mu}{3T}\delta^4 p_\nu \rho_0 [\mu + g(\tau)]. \tag{17}$$

Si, dans (14), on remplace $\rho$ par $\rho - E\{\rho\}$ ou Y par $Y - E\{Y\}$, ou les deux, il faut, dans (15), remplacer $g(\tau) + \mu$ par $g(\tau)$. A l'approximation qui conduit à (17), l'expression de $\sigma_Z^2$ reste inchangée.

3. *Modèle correspondant à un faisceau de particules périodiquement pulsé.* — $\rho(t)$ est une fonction certaine définie par la relation (13) avec $\zeta_k = kT'$, où $k$ décrit l'ensemble des entiers $\gtreqless 0$. On suppose que $g(\tau)$ est négligeable pour $|\tau| \geq T'$. $t_j$, $s_j$, $\xi_j$, $\theta_j$, Y et Z sont définis comme en 2 et l'on prend $T = lT'$ ($l$ entier positif).

On trouve alors

$$E\{Z(T, \tau)\} = \frac{1}{T'}\rho_0 p_\nu \delta^3 g(\tau), \tag{18}$$

$$\sigma_Z^2 = \frac{\rho_0 p_\nu}{TT'}\delta^4 g(\tau). \tag{19}$$

Les formules (6) et (7) de notre Note précédente (¹) et les formules (15), (16) et (18), (19) de cette Note permettent, dans les divers cas particuliers, de discuter la précision sur la détermination de $g(\tau)$.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(¹) A. Blanc-Lapierre et P. Dumontet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1216.

(*Institut d'Études nucléaires de l'Université d'Alger.*)

THÉORIE DES PLASMAS. — *Étude d'une colonne de plasma alimentée en continu et soumise à un champ magnétique : approximation du premier ordre par rapport aux vitesses de diffusion; mise en évidence d'une zone frontière.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Dolique** et **Michel-Yves Bernard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une précédente Note [1], on a montré comment il était possible d'obtenir les équations générales aux densités $n_e$ (électronique) et $n_i$ (ionique). On développe maintenant une approximation au premier ordre en $\mathcal{V}$, vitesse de diffusion.

Les équations $\mathcal{D}$ ($\mathcal{N}$) prennent, à cette approximation, une forme simplifiée D ($\mathcal{N}$). Si l'on fait $n_e \equiv n_i \equiv n$ : (neutralité électrique), D ($\mathcal{N}$) se réduit à une équation unique en $n(r)$ : D ($n$).

$$[\mathrm{D}(n)] \qquad \frac{n_0^2}{\mathrm{K}\left[1 - \mathrm{J}\ln\dfrac{n}{n_0}\right]}\left(\frac{\mathrm{B}}{\mathrm{B}_e}\right)^2 = -2rn\frac{dn}{dr},$$

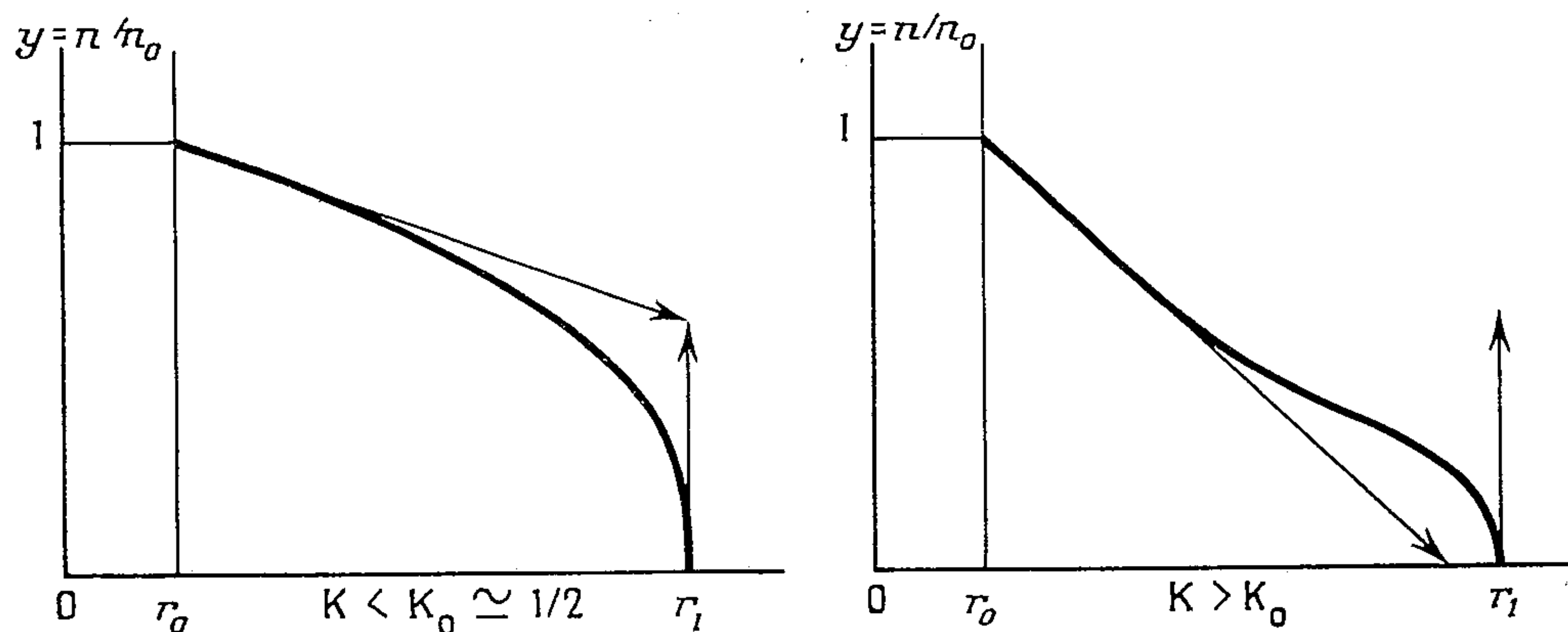
où

$$K = \frac{2\pi n_0^2 \mathrm{A}(n_0)}{\Phi e^2 \mathrm{B}_e^2}, \qquad \mathrm{J} = \frac{1}{2\ln \mathrm{A}(n_0)}.$$

$\mathrm{B}/\mathrm{B}_e$ est une fonction de $n$, plus précisément de $\beta(n/n_0)$, qu'on explicite à l'aide du théorème d'Ampère. Pour l'intégration de D ($n$), il est commode d'écrire cette fonction sous forme de série entière. Si l'on se limite aux termes d'ordre 1 et 2, la solution de D ($n$) passant par le point ($r = r_0$, $y = n/n_0 = 1$) est

$$\ln\frac{r}{r_0} = K\left\{1 - y^2 + \frac{\mathrm{J}}{2}(1 - y^2 + 2y^2\ln y) + \frac{4}{3}\beta\left[1 - y^3 + \frac{\mathrm{J}}{3}(1 - y^3 + 3y^3\ln y)\right] + \frac{9}{4}\beta^2\left[1 - y^4 + \frac{\mathrm{J}}{4}(1 - y^4 + 4y^4\ln y)\right]\right\}.$$

La courbe représentative a l'allure suivante :



$y$ s'annule pour une valeur $r_1$ donnée par

$$\ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right) = K\left[1 + \frac{J}{2} + \frac{4}{3}\beta\left(1 + \frac{J}{3}\right) + \frac{9}{4}\beta^2\left(1 + \frac{J}{4}\right)\right].$$

La pente de la courbe $y(r)$ est $-\infty$ en $r_1$, elle vaut

$$-\frac{1}{2kr_0}\left[1 - 2\beta - \frac{1}{2}\beta^2\right] \quad \text{au point } (r_0, 1).$$

*Application numérique.* — Supposons qu'on désire obtenir une colonne cylindrique de plasma de rayon $r_1$ dix fois plus grand que le rayon du pinceau nourricier $r_0$ et ayant, en $r = r_0$, les caractéristiques $(P_1): n_0 = 10^{21}\,\text{m}^{-3}$, $T = 10^8\,{}^0\text{K}$. On cherche l'intensité linéaire d'alimentation $\mathcal{J}$, compatible avec un confinement fort ($\beta \ll 1$). Les formules précédentes montrent qu'il faut prendre $\mathcal{J} = 1$ mA/m pour $B_e = 10\ \text{T} = 10^5$ Gs. Autres exemples de régimes permanents à confinement fort auxquels conduisent les formules ci-dessus :

$$n_0 = 10^{12}\,\text{m}^{-3}, \quad T = 10^4\,{}^0\text{K}, \quad \frac{r_1}{r_0} = 10, \quad \mathcal{J} = 4\,\text{A/m}, \quad B_e = 0{,}04\,\text{T};$$

$$n_0 = 10^{19}\,\text{m}^{-3}, \quad T = 10^4\,{}^0\text{K}, \quad \frac{r_1}{r_0} = 10, \quad \mathcal{J} = 1\,\text{mA/m}, \quad B_e = 2{,}4\,\text{T}.$$

Par ailleurs, des relations entre $\mathcal{N}$ et $\mathcal{V}$ établies dans la précédente Note, on tire, au premier ordre en $\mathcal{V}$ :

$$\mathcal{V} = \left(-\frac{2A}{e^2B^2}\frac{dn}{dr}, -\frac{kT}{eB}\frac{1}{n}\frac{dn}{dr}, -\frac{2A}{e^2B^2}\frac{dn}{dr}, \frac{kT}{eB}\frac{1}{n}\frac{dn}{dr}\right).$$

On voit que les vitesses de diffusion radiale électronique et ionique sont égales :

$$v_{e_r} = v_{i_r} = \mathcal{V}_r = -\frac{2A}{e^2B^2}\frac{dn}{dr}.$$

Le domaine de validité de l'approximation faite est toute la colonne de plasma, à l'exception d'une zone frontière d'épaisseur $\Delta = (p^{1/2}/2)\,r_i$ où $r_i$ est le rayon de Larmor ionique et $p$ un coefficient caractéristique de $\gg$, i. e. de la qualité de l'approximation (100, 1 000, 10 000, ...). Dans cette gaine, il y a séparation de charge $n_e \not\equiv n_i$; les densités sont solutions des équations générales de la Note précédente à la condition toutefois que l'équation de Fokker-Planck y soit applicable, ce qui suppose qu'on ait $\Delta \gg l_{D_e}$, longueur de Debye électronique, soit $n \gg \varepsilon_0 B_e^2/2\,M$, soit encore $n \gg 2{,}65 . 10^{15}\,(B_e^2/A)$ (Giorgi; A, nombre de masse de l'ion).

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1221.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur une représentation du fonctionnement du moteur asynchrone d'induction monophasé.* Note (*) de M. **Yvon Surchamp**, transmise par M. Charles Camichel.

La décomposition en deux machines asynchrones triphasées, d'une machine asynchrone monophasée rend parfaitement compte du fonctionnement de cette dernière. En particulier, aux faibles charges, une machine monophasée est analogue à la même machine triphasée alimentée sous la même tension.

Partons d'une machine asynchrone d'induction triphasée à rotor en court-circuit, dont les enroulements du primaire sont couplés en étoile et qu'on alimente en monophasé sous la tension U en utilisant les bobinages de deux phases montés en série.

Le fonctionnement d'un tel système trouve un analogue dans celui de deux machines asynchrones triphasées, identiques à celle qui est considérée, dont les primaires sont montés en série de manière à produire des champs tournants de sens inverse, tandis que les secondaires, mécaniquement couplés, sont fermés en court-circuit.

Les deux stators, alimentés par le réseau triphasé sous la tension composée U, se répartissent au primaire, les tensions directe et inverse par phase : $V_{1d}$ et $V_{1i}$, proportionnellement aux impédances.

A partir des équations classiques, écrites pour chaque machine, on obtient une relation simple entre ces deux tensions, dans le cas d'un faible glissement.

Négligeant la résistance des primaires, on a

$$V_{1d} = jL_1\omega I_1 + jM\omega I_{2d},$$
$$0 = \left(\frac{r_2}{g} + jL_2\omega\right) I_{2d} + jM\omega I_1 \ .$$

et

$$V_{1i} = jL_1\omega I_1 + jM\omega I_{2i},$$
$$0 = \left(\frac{r_2}{2-g} + jL_2\omega\right) I_{2i} + jM\omega I_1.$$

Tenant compte des approximations acceptables du fait de la faible valeur du glissement, on parvient entre le module des tensions, à

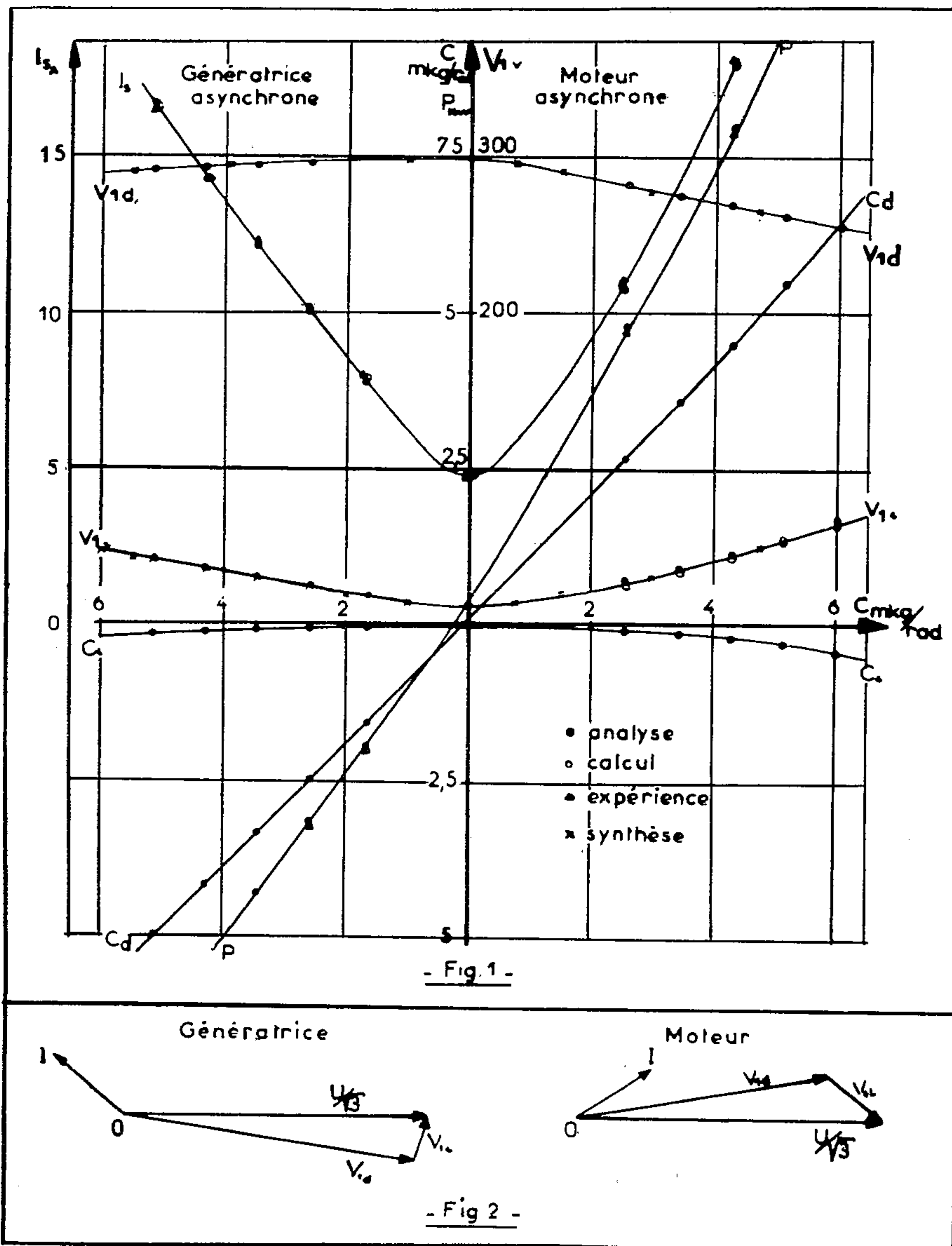
$$V_{1i} = \frac{V_{1d}}{2r_2L_2\omega}\sqrt{(r_2^2 + 4N_2^2\omega^2)(r_2^2 + g^2L_2^2\omega^2)}, \tag{1}$$

relation qui montre que leur répartition est essentiellement fonction du glissement, donc de la charge. Prise sous forme vectorielle et jointe à $\vec{U} = \sqrt{3}\left(\vec{V}_{1d} + \vec{V}_{1i}\right)$, elle permet de calculer ces quantités.

Nous avons cherché une vérification expérimentale de cette relation de deux manières différentes :

— d'une part, en analysant le fonctionnement d'une machine triphasée alimentée en monophasé;

— d'autre part, en réalisant la synthèse de la machine asynchrone d'induction fonctionnant en monophasé, à partir de l'ensemble formé




- Fig. 1 -

- Fig 2 -

par deux machines asynchrones triphasées identiques couplées convenablement.

1. Dans le premier cas l'analyse du courant secondaire permet de mesurer les composantes directe et inverse.

Connaissant le courant secondaire inverse, on déduit d'un essai à tension variable de la machine triphasée à glissement $g \neq 2$ la tension d'alimentation de la machine inverse, et la valeur du couple correspondant.

Pour un point de fonctionnement donné de la machine monophasée, on connaît le couple résultant à partir de la machine de charge, et l'on peut alors déterminer la valeur du couple développé par la machine directe.

Utilisant également le courant secondaire direct on détermine la tension d'alimentation de la machine correspondante.

La figure 1 donne les résultats obtenus pour un fonctionnement en génératrice asynchrone et en moteur asynchrone monophasé sur une machine d'une puissance de 9 kW.

2. Dans le second cas, étude de l'ensemble formé par deux machines triphasées, on mesure directement les grandeurs électriques intéressant chaque machine.

Tous les résultats obtenus à partir de ces deux méthodes font apparaître une bonne concordance (*fig.* 1).

Il en résulte que la décomposition d'une machine monophasée en deux machines fictives triphasées rend compte des principaux phénomènes.

On constate en particulier que la génératrice asynchrone monophasée fonctionne sensiblement comme la même machine alimentée en triphasé sous la même tension. Il n'en est pas de même pour le cas du moteur, à cause du déphasage entre les tensions $V_{1d}$ et $V_{1i}$. Sur la figure 2, sont donnés les diagrammes correspondant à ces deux fonctionnements.

Il est évident que les variations de $V_{1i}$ en fonction de la charge se répercutent davantage sur $V_{1d}$ dans le cas du moteur que dans celui de la génératrice.

L'ensemble des résultats présentés montre qu'on peut améliorer le fonctionnement d'une machine asynchrone monophasée en réduisant $V_{1i}$ c'est-à-dire, si l'on se réfère à la relation (1) :

— en diminuant les fuites;

— en augmentant la résistance du secondaire;

— en augmentant la self-inductance cyclique du secondaire.

(*) Séance du 8 février 1960.

SPECTROGRAPHIE. — *Influences mutuelles en spectrographie sur solution des éléments* Fe, Ni, Cr, Ti *pris deux à deux.* Note (*) de M. **Guy Baudin** et Mme **Geneviève Hénon**, présentée par M. Louis Néel.

L'effet de tiers élément en spectrographie de solution a été étudié pour les éléments Fe, Ni, Cr, Ti pris deux à deux. L'existence d'une relation linéaire $\Delta c_x/c_x = f(c_y)$ entre cet effet et la concentration du tiers élément a été mise en évidence et ouvre des perspectives intéressantes pour l'analyse des aciers inoxydables.

On sait que l'intensité d'une raie est modifiée par la présence d'un élément étranger. Pour l'arc, cet effet dit « de tiers élément » a été étudié par de nombreux auteurs qui en ont recherché l'explication dans des modifications de volatilisations relatives.

Nous avons entrepris l'étude des influences mutuelles, dans le cas de solutions fluonitriques à pH constant, pour les éléments Fe, Ni, Cr et Ti, en vue de l'analyse spectrographique sur solution des aciers inoxydables.

On utilise un spectrographe à réseau (dispersion 2,5 A/mm). L'excitation est réalisée sous 21 kV, avec une capacité de 0,006 μF et une self de 320 μH. L'électrode est une porode Carbone Lorraine CH 9, la contre-électrode plate a un diamètre de 3 mm. Les mesures photométriques sont faites par la méthode ASTM avec correction de fond. Chaque point figurant sur les courbes représente la moyenne de plusieurs valeurs expérimentales (de 4 à 12 suivant le cas). Le germanium (75 γ/ml) sert de standard interne, sa concentration demeurera toujours très faible vis-à-vis de celle du fer, du nickel ou du chrome.

Résultats obtenus. — *a. Déplacement des courbes de dosage* (*fig.* 1). — Comme Komarovskii [1], nous trouvons que les courbes de dosage $I_x/I_{Ge} = f(c_x)$ se déplacent parallèlement à elles-mêmes quel que soit le tiers élément : cette translation est fonction de la quantité ajoutée. Elle se traduit, pour une même valeur du rapport $\alpha = I_x/I_{Ge}$ ($x$ = Fe, Ni, Cr, Ti), par une différence $\Delta c_x$ sur les concentrations lues. Nous avons étudié les variations de $\Delta c_x/c_x$ en fonction de la concentration $c_y$ en tiers élément.

*b. Forme des courbes* $\Delta c_x/c_x = f(c_y)$ (*fig.* 2). — Pour une faible concentration du tiers élément, $\Delta c/c$ varie linéairement, puis passe par un maximum, pour décroître ensuite. Cette décroissance peut s'expliquer par le fait que la quantité ajoutée, prenant des proportions importantes, joue le rôle d'un véritable tampon. Dans le cas de l'étincelle et, de plus, avec des solutions, il ne semble pas que les volatilisations différentielles puissent jouer un grand rôle; il est, par contre, possible que les transferts d'excitation soient prépondérants. En ce qui concerne la partie droite, on a $\Delta c/c = kc_y$, soit $\Delta\alpha/\alpha = k' c_y$; si nous admettons que l'ensemble des atomes de germanium présente une section droite négligeable vis-à-vis de celle du nickel ou du chrome, $I_{Ge}$ sera approximativement constant,

soit : $\Delta I_x/I_x \sim k'' c_y$. Tout se passe comme si les transferts d'excitation du nickel sur le chrome provoquaient une émission de quanta caractéristiques de la raie choisie, proportionnelle au nombre d'atomes de nickel ajoutés.

*c. Variation de $\Delta c/c$ en fonction de la raie choisie.* — Pour que les comparaisons soient valables, il est nécessaire d'utiliser toujours la même raie de

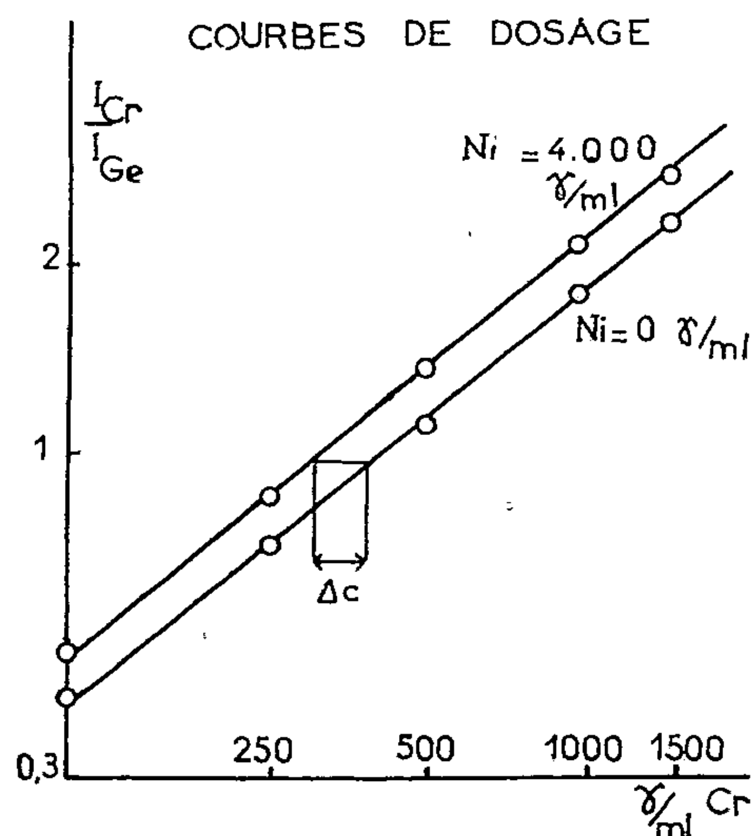



Fig. 1.

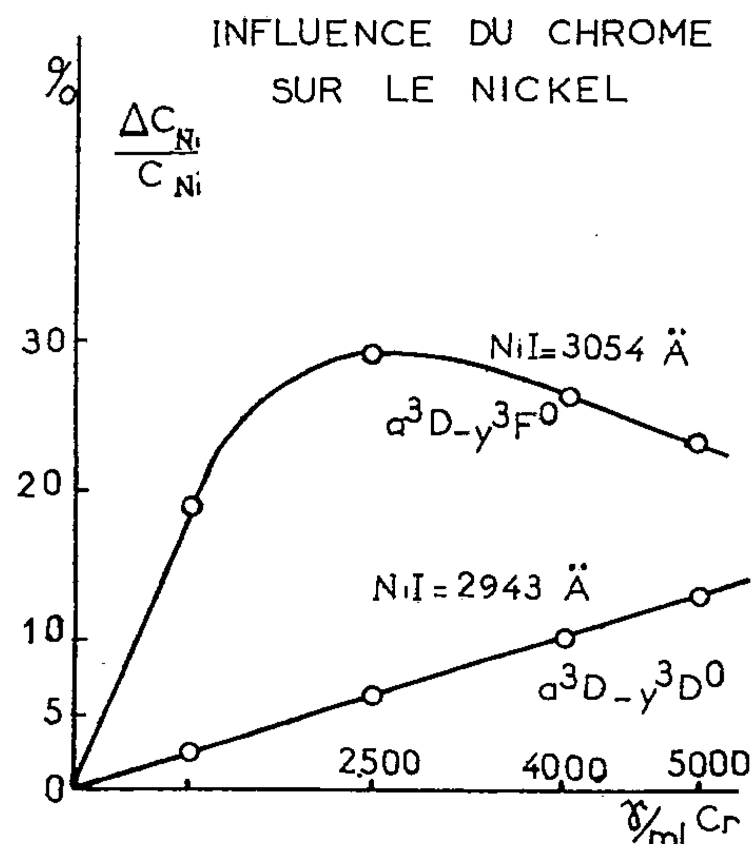



Fig. 2.

base du germanium; en effet, le rapport $I_{Ge\,2874}/I_{Ge\,3039}$ par exemple, ne demeure pas rigoureusement constant lors de l'addition d'un tiers élément. Nous utiliserons la raie GeI = 3 039 Å.

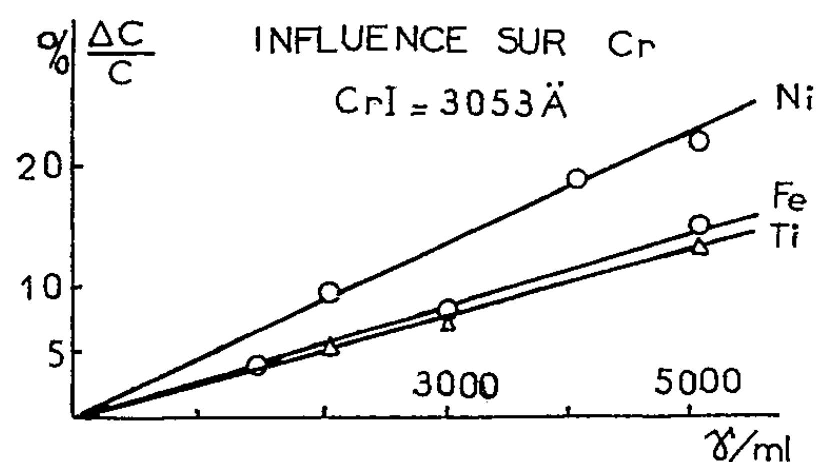



Fig. 3.

*α. Pour un même élément en fonction de la raie choisie :* La pente de la partie droite de $\Delta c/c = f(c_y)$ diffère beaucoup selon la raie choisie; cette différence est certainement liée aux transitions entre les différents niveaux. Ainsi deux raies d'un même multiplet du chrome [2] ($a^5$ D — $y^5$ D$^0$) 2 971,1 et 2 975,4, conduisent à des pentes identiques, les raies 2 971 et 3 018,8 ($a^5$ D — $x^5$ P$^0$) à des pentes voisines, mais les deux raies du nickel 2 943 ($a^3$ D — $y^3$ D$^0$) et 3 054 ($a^3$ D — $y^3$ F$^0$) à des pentes fort différentes (*fig.* 2).

*β. Pour une même raie en fonction du tiers élément :* La figure 3 montre

que pour les corps étudiés faisant tous partie des éléments de transition de la quatrième période, les pentes des droites sont du même ordre de grandeur; ceux-ci jouent entre eux un rôle sensiblement équivalent. Dans le cas précis de la raie 3 053 du chrome, il apparaît que la pente croît avec le numéro atomique; pour la raie 2 943 du nickel, l'influence du fer ou du chrome conduit à des pentes identiques.

*Conclusion.* — Ces résultats sont partiellement en accord avec ceux obtenus par Langstroth et Andrychuk ([3]) pour des poudres. Toutefois nous avons, dans notre cas, toujours trouvé un effet de tiers élément quel que soit le couple de raies utilisé. L'obtention d'une relation linéaire $\Delta c_x/c_x = f(c_y)$ s'avère très favorable pour des corrections d'influence, dans le cas étudié et ouvre des perspectives intéressantes pour l'analyse spectrographique sur solution des aciers inoxydables.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) A. G. KOMAROVSKII, *Izv. Akad. Nauk.*, série Fiz., 12, 1948, p. 422-428.

(2) CH. MOORE, *Multiplet Table*, Princeton Observatory, 1945.

(3) G. O. LANGSTROTH et D. ANDRYCHUK, *Canad. J. Res.*, A 26, 1948, p. 39-49.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur l'excitation résonnante de niveaux nucléaires métastables de vie très longue.* Note (*) de M. **Christophe Tzara**, présentée par M. Francis Perrin.

La possibilité d'exciter par résonance un état métastable nucléaire de vie moyenne longue (environ 1 mn) est envisagée.

La découverte par Mössbauer de l'existence d'une raie d'émission $\gamma$ sans recul du noyau émetteur a été exploitée dans divers laboratoires en utilisant des états métastables de vie assez courte, obtenus à partir d'un corps radioactif par filiation $\beta$ ou capture K (1).

Nous nous proposons de mettre en évidence une raie plus fine encore en utilisant un état métastable de vie nettement plus longue, permettant par exemple de déceler sur de plus courtes distances la modification du temps propre par variation du champ gravifique, temps propre mesuré par l'horloge que constitue le noyau.

Le principe de l'expérience est d'exciter dans un échantillon solide A d'une espèce chimique un état métastable de vie moyenne $\tau$ de largeur naturelle $\Gamma = \hbar/\tau$, de présenter ensuite A devant un échantillon B non excité de la même espèce, dans des conditions physiques précisées plus loin. Après une exposition d'une durée $\tau$, B peut être séparé de A et examiné sans gêne du bruit de fond dû aux photons non résonnants, aux rayons X de réarrangement atomique, etc.

La dispersion $\Gamma'$ des énergies de transition due aux interactions magnétiques et électriques du noyau avec le solide est plus grande que la largeur naturelle.

Le rendement d'excitation résonnante de B par A est proportionnel entre autres à $f^2(\Gamma/\Gamma')$ où $f$ est la proportion d'émission ou d'absorption sans recul. Pour augmenter le rendement il faut augmenter $f$, donc abaisser la température durant l'exposition de A et B. D'autre part, il serait commode que $\tau$ soit grand pour que les opérations pratiques soient facilitées. Mais alors $\Gamma/\Gamma'$ serait trop petit et le rendement trop faible.

Parmi les noyaux possibles nous avons sélectionné l'argent en mélange isotopique naturel. Les propriétés physiques utiles ici sont rassemblées ci-dessous :

| Isotope. | Abondance. (%). | Spins fond. | Spins exc. | Énergie de transition (keV). | Vie moyenne (s). | $\frac{e}{\gamma}$. | Moment magnétique du fondamental (magn. Bohr). | Réseau cristallin. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 107... | 51,3 | 1/2 | 7/2 | 93 | 63 | 15 | 0,113 | Cubique |
| 109... | 48,7 | 1/2 | 7/2 | 88 | 58 | 15 | 0,13 | » |

Ces deux isotopes ont des propriétés si voisines que nous ne les distinguerons plus par la suite.

La théorie de Lamb basée sur le modèle de Debye prévoit que la proportion d'émission sans recul est $f \simeq 3.10^{-2}$ à 4 °K et $f \simeq 10^{-3}$ à 77 °K ([2]). L'exposition de A et B aura donc lieu dans l'hélium liquide.

La largeur naturelle est $\Gamma \sim 10^{-17}$ eV.

La dispersion magnétique due aux interactions des spins nucléaires est calculable pour les états fondamentaux; elle est de l'ordre de $6.10^{-15}$ eV. Les moments magnétiques des états excités ne sont pas connus mais peuvent être estimés raisonnablement à 20 fois ceux des états fondamentaux. Ceci conduit à une dispersion de l'ordre de $8.10^{-14}$ eV.

Une cause dangereuse, mais non prévisible, d'élargissement est l'interaction des moments quadrupolaires des états excités (ceux des fondamentaux sont nuls) avec le champ cristallin. Si les noyaux excités se logent aux nœuds du réseau et si celui-ci n'est pas imparfait, on peut espérer n'être pas gêné.

Nous passerons sous silence les diverses précautions à prendre pour que l'excitation résonnante ait lieu dans les meilleures conditions, ainsi que le calcul du rendement qui est de l'ordre de $10^{-3}\,\Gamma/\Gamma'$ dans des conditions de géométrie définie (y compris le rendement de détection des états excités de B).

Il est possible d'obtenir dans A une intensité d'états métastables voisine de 1 C par réaction $(\gamma, \gamma')$ dans le flux intense de photons énergiques d'un accélérateur linéaire d'électrons, d'où une intensité détectée après excitation résonnante de l'ordre de $10^{7}\,\Gamma/\Gamma'$ coups par seconde. Comme nous avons estimé $\Gamma/\Gamma'$ à $10^{-4}$, l'effet doit être aisément détectable, si aucune autre cause d'élargissement n'intervient.

(*) Séance du 8 février 1960.

([1]) R. J. MÖSSBAUER, *Z. Naturforsch.*, 14 *a*, 1959, p. 211; CRAIG, DASH, MC GUIRE, NAGLE et REISWIG, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 221; LEE, MEYER-SCHUTZMEISTER, SCHIFFER et VINCENT, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 223; POUND et REBKA, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 554; SCHIFFER et MARSHALL, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 556; BARLOUTAUD, COTTON, PICOU et QUIDORT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 319.

([2]) W. E. LAMB, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 190.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détecteur de particules lourdes à jonction n-p au silicium.* Note de MM. **Georges Amsel, Pierre Baruch** et **Olgierd Smulkowski**, transmise par M. Francis Perrin.

Ce détecteur, qui fonctionne à la température ambiante, a une réponse linéaire d'un temps de montée de l'ordre de la microseconde. Insensible aux neutrons et aux rayons $\gamma$, d'une haute résolution, il permet l'analyse sélective de spectres complexes de rayons $\alpha$, protons et deutons.

La jonction est obtenue par diffusion de gallium dans du silicium du type *n* (1). Les caractéristiques sont les suivantes : profondeur de diffusion, 5 $\mu$; résistivité du silicium, 35 $\Omega$.cm; tension inverse maximale, 60 V; courant inverse à 45 V de l'ordre de 0,1 $\mu$A à la température ambiante; diamètre, 2 mm; encombrement, $4 \times 4$ mm.

L'étude du détecteur a été effectuée au moyen d'une source de polonium et des réactions $^{16}O$ $(d, p)$ $^{17}O$, $^{16}O$ $(d, \alpha)$ $^{14}N$, $^{12}C$ $(d, p)$ $^{13}C$, $^{27}Al$ $(d, d)$ $^{27}Al$, $^{27}Al$ $(p, p)$ $^{27}Al$. L'accélérateur utilisé était le Van de Graaff de 2 MeV de l'École Normale Supérieure. Des cibles de $Al_2O_3$ de 40 $\mu g/cm^2$ et d'aluminium de 7 $\mu g/cm^2$ (soit pour celle-ci une épaisseur de 1 keV à 1 MeV

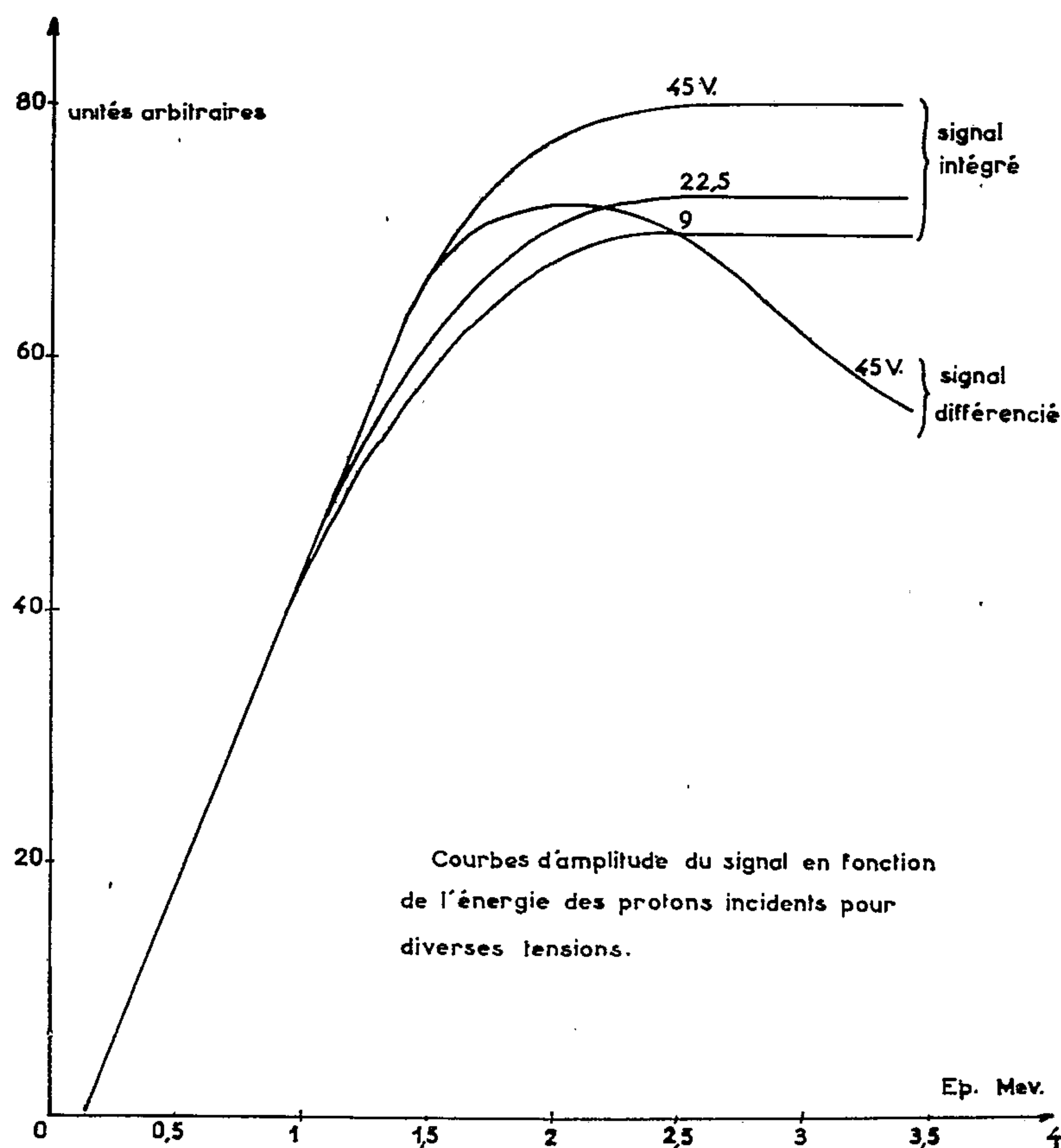



Fig. 1.

de protons), ont servi aux expériences. Elles étaient contaminées par $^{12}C$.

La zone de collection totale commence à 1,4 μ de la surface, pour des tensions de polarisation comprises entre 9 et 45 V, ce qui donne un seuil de détection de 140 keV en protons et en deutons. L'épaisseur de la barrière varie avec la tension et atteint 27 μ à 45 V; dans cette zone la réponse est linéaire. Ceci correspond à une énergie de 1,5 MeV en *p*, 1,9 MeV en *d*, et 5,4 MeV en α. Pour des parcours supérieurs, allant jusqu'à 100 μ, la

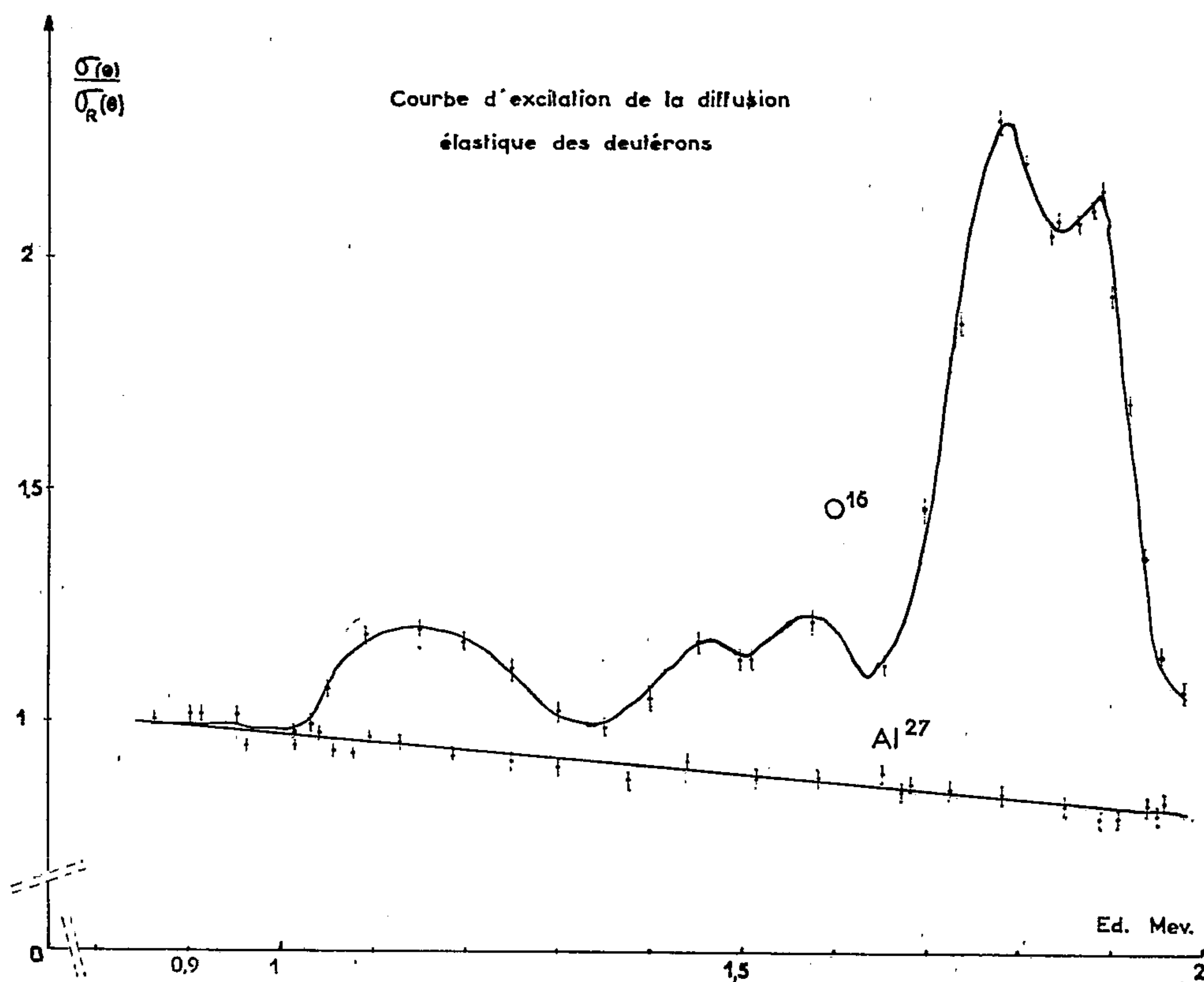



Fig. 2.

charge totale collectée reste stationnaire, ce qui correspond à une collection par diffusion d'efficacité exponentiellement décroissante.

Le temps de montée est inférieur à $10^{-8}$ s dans la barrière. Au-delà, il croît linéairement avec le parcours à raison de 0,3 μs par 10 μ. Les particules trop énergiques produisent donc des impulsions avec une composante lente, ce qui permet d'éliminer celles-ci électroniquement. Par exemple des deutons jusqu'à 2 MeV ont été détectés sélectivement en présence de protons de 3 à 4 MeV.

Les amplitudes varient avec la capacité, qui dépend de la tension comme $V^{-0,6}$; elle vaut 25 pF sous 45 V. On obtient ainsi une amplitude de 1 mV/MeV. Le rapport signal/bruit est élevé et la détection de signaux

correspondant à une énergie de l'ordre de 100 keV perdue, dans la barrière, est possible. La stabilité est assurée à mieux que 1 %.

La dispersion en amplitude est sensiblement constante quelle que soit l'énergie. Elle correspond en moyenne, à mi-hauteur du pic, à 30 keV pour les protons et deutons, 40 keV pour les $\alpha$. La résolution atteint 0,6 % pour les $\alpha$ du polonium, 2 % pour les protons de 1,5 MeV. Le fait que la largeur de la dispersion en énergie ne semble dépendre que de la charge de la particule, conduit à suggérer l'hypothèse selon laquelle les fluctuations de production de charges auraient lieu en fin de parcours de la particule.

Un taux de comptage de $10^4$ deutons/s ne modifie pas la résolution. L'important flux de neutrons et de rayons $\gamma$ produit par les deutons dans l'accélérateur ne donne aucune impulsion détectable.

A titre d'exemple d'application nous montrons la courbe d'excitation de la diffusion élastique des deutons par $^{16}O$ et $^{27}Al$ à 165°, tracée à l'aide d'une cible de $Al_2O_3$. Dans le domaine d'énergie exploré, aucun autre instrument, excepté un aimant d'analyse, ne permet de faire cette étude.

Des jonctions dans du silicium de plus haute résistivité, obtenues par une diffusion moins profonde, sont en cours de réalisation. On obtiendra ainsi une zone de linéarité plus étendue.

(1) Jonction réalisée par la Compagnie L. T. T., sur notre proposition.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Un spectromètre à transistors avec modulation de fréquence.* Note de MM. Claude Fric et Harald Hahn, présentée par M. Louis de Broglie.

On décrit un spectromètre équipé de transistors (*fig.* 1) possédant un dispositif de modulation de fréquence par diode à capacité variable. Ses performances sont comparées à celles d'un montage autodyne à lampe, pour une même fréquence d'utilisation de 30 MHz.

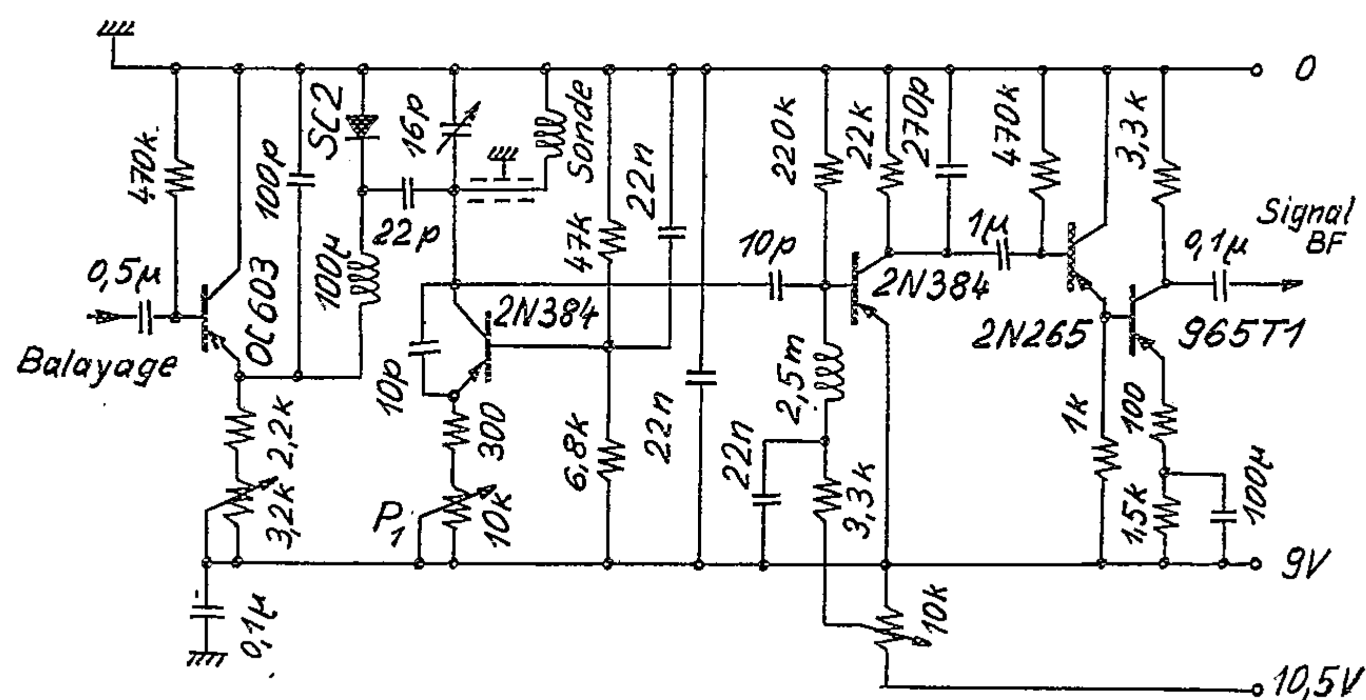



Fig. 1. — Schéma de l'ensemble.

1. L'oscillateur. — La partie oscillatrice peut être représentée par le schéma équivalent de la figure 2 *a*, si l'on adopte pour le transistor 2 N 384, le schéma en $\pi$ équivalent de Giacoletto, avec les valeurs données par le constructeur. Le calcul montre que l'impédance d'entrée vue entre base et collecteur se présente comme une résistance négative shuntée par une très faible capacité. Le potentiomètre $P_1$ permet de régler le courant émetteur et, par suite, le niveau d'oscillation H. F. entre 0 et 5 V aux bornes de la self du circuit oscillant (0,25 $\mu$H, Q = 110).

2. La détection. — Nous nous servons des caractéristiques de la diode d'un transistor 2 N 384 monté en émetteur commun. Ce mode de détection nécessite une polarisation négative et variable de la base pour les niveaux H. F. élevés et fonctionne mal pour les niveaux inférieurs au volt. C'est pourquoi nous avons modifié le dispositif décrit dans la référence (1) en prévoyant aussi une polarisation positive de la base, ce qui permet de détecter correctement jusqu'à 0,2 V en conservant également un fonctionnement efficace jusqu'à 5 V. L'amplification B. F., compte tenu du gain dans l'étage détecteur lui-même, est de 260.

3. La modulation de fréquence. — Nous avons très avantageusement remplacé le dispositif de modulation par condensateurs vibrants en utilisant des diodes à capacité variable sous l'influence d'une tension de polarisation. La diode utilisée ici est une SC 2 de Transistron dont la

capacité statique est de 20 pF à — 4 V; une tension de modulation de 2 V entraîne la fréquence de 0,1 MHz à la fréquence de repos de 30 MHz.

Par rapport au condensateur vibrant ce dispositif présente l'avantage considérable pour l'application envisagée, d'être exempt des effets microphoniques indésirables dus au niveau résiduel des vibrations mécaniques dans le laboratoire, il permet également des vitesses de balayages quelconques sans introduire de déphasage parasite variable avec la fréquence, contrairement aux dispositifs à inertie mécanique. Ceci entraîne la suppression des circuits déphaseurs sur le balayage horizontal des oscillographes avec lesquels on visualise les signaux de résonance.

4. Comparaison avec un dispositif a lampe. — 1° *Le schéma équivalent* (*fig.* 2 *b*). — Il correspond au dispositif à lampe décrit dans la référence ([2]). La comparaison des schémas équivalents et le calcul des impé-

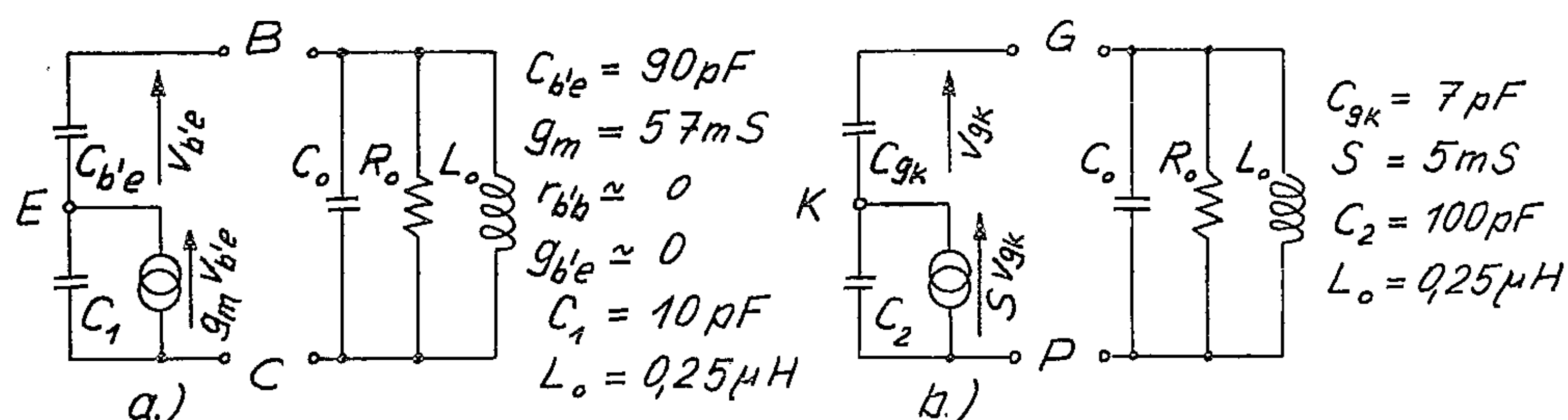



Fig. 2. — Circuits équivalents des parties oscillantes.
*a*, transistors; *b*, tubes.

dances d'entrée montrent la grande analogie de fonctionnement des deux dispositifs, que l'expérience vérifie mis à part les effets de température. Nous avons enregistré (*fig.* 3) les fluctuations de la fréquence d'oscillation à l'aide du système discriminateur de fréquence décrit dans ([3]), lorsque la polarisation de la diode est maintenue constante. L'équilibre thermique du spectromètre à transistors 2 N 384 est atteint au bout de 1 h et la dérive se réduit à 100 Hz pour 20 mn, soit une stabilité relative de $3.10^{-6}$ comme pour les tubes.

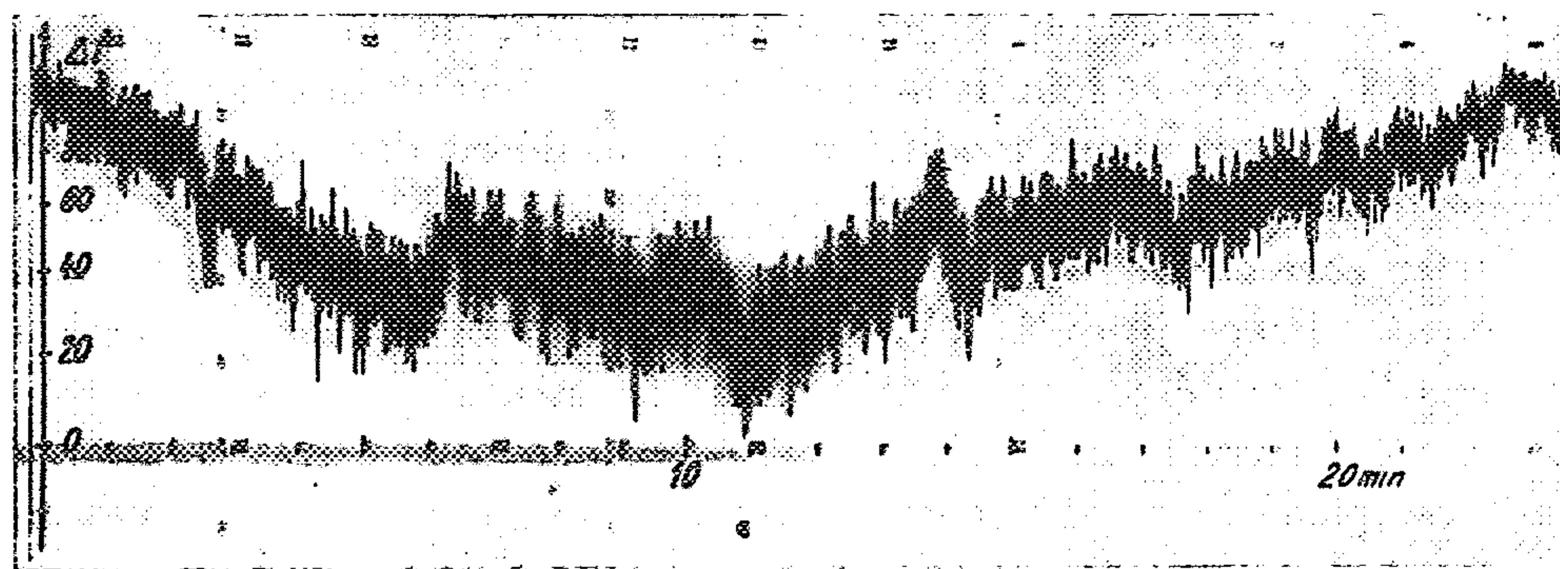
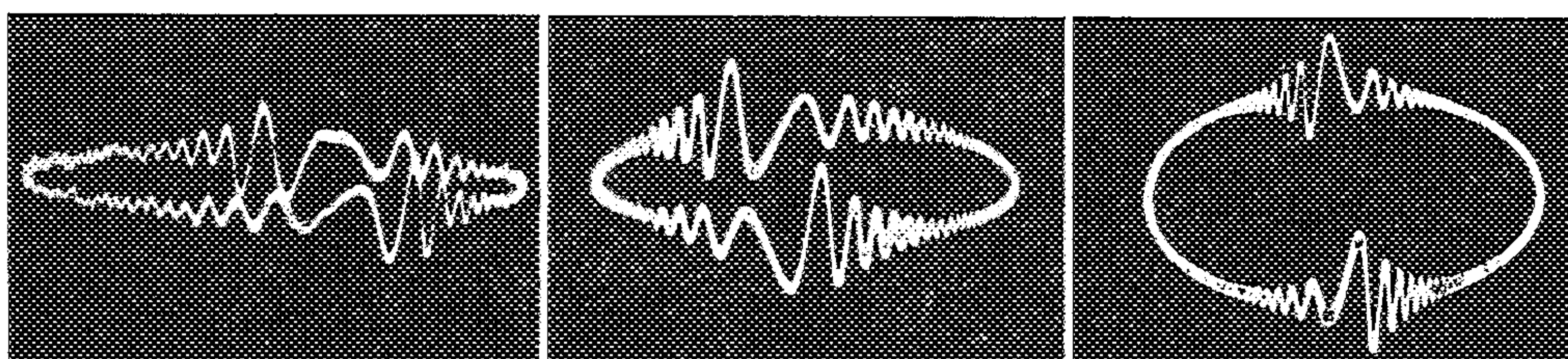



Fig. 3. — Enregistrement de fréquence.

2° *Rapport signal/bruit.* — Afin d'éloigner la fréquence de travail de la fréquence de coupure $f_\alpha$ du transistor, nous avons essayé le 2 N 384 ($f_\alpha$ = 100 MHz) au lieu du 2 N 247 ($f_\alpha$ = 30 MHz) toujours dans le montage de ([1]); le rapport signal/bruit après détection passe ainsi de 10 à 60 pour des signaux de 20 mV crête à crête, obtenus avec un échantillon de 0,125 cm$^3$ d'eau de ville, et devient comparable à celui des tubes. Nous donnons



I. II. III.

Fig. 4. — Raies de résonance avec un spectromètre : I, à transistor 2 N 247; II, à transistor 2 N 384; III, à lampe 6 AK 5.

(*fig.* 4, I, II et III) les raies observées dans les trois cas avec les mêmes conditions de balayage, la sonde n'ayant pas été déplacée. On notera sur les photographies l'obtention du régime de mémoire de phase qui se traduit par des oscillations *avant* le passage par la résonance. Ce régime est obtenu ici pour un balayage rapide (80 Hz) et stable associé à un champ convenablement stabilisé ([2]). Un dispositif de sommation sur l'entrée de l'oscillographe permet de compenser la modulation d'amplitude due aux variations de la surtension sous l'influence de la modulation de fréquence du circuit oscillant.

([1]) J. R. Singer et S. D. Johnson, *Rev. Sc. Instr.*, 20, n° 2, 1959, p. 92.
([2]) C. Fric, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3602; 249, 1959, p. 80.
([3]) H. Hahn, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1199.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,*
B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire des éthanols chlorés.* Note (*) de M. JEAN CANTACUZÈNE, Mlles JACQUELINE GASSIER, YVONNE LHERMITE et MARYVONNE MARTIN, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous comparerons les spectres de résonance magnétique nucléaire des éthanols chlorés, ainsi que l'effet de la dilution sur les phénomènes d'échange liés à la présence de traces d'impuretés. Les déplacements chimiques de la raie du chloroforme, dus aux faibles ponts d'hydrogène créés avec ces alcools, permettent de rendre compte de l'ordre des basicités des oxygènes correspondants.

Les mesures ont été effectuées à 25 MHz (Trüb. Tauber; technique des bandes latérales, repère interne : cyclohexane).

1. RAIES $CH_3$, $CH_2Cl$, $CHCl_2$. — La proximité d'*un ou plusieurs atomes de chlore provoque un important déplacement, vers les champs faibles* (*fig.* 1) de la raie des protons [déplacement que nous avions déjà observé sur les aldéhydes et acides correspondants].

| | Alcools. δ. | Aldéhydes. δ. | Acides. δ. |
|---|---|---|---|
| $CH_3$ ........ | −8 Hz | 18 Hz | 16 Hz |
| $CH_2Cl$ ...... | 58 » | 71 » | 69 » |
| $CHCl_2$ ...... | 109 » | 115 » | 118 » |

Dans le cas des aldéhydes et des acides [1], la perturbation était renforcée par la présence du groupement fonctionnel C=O.

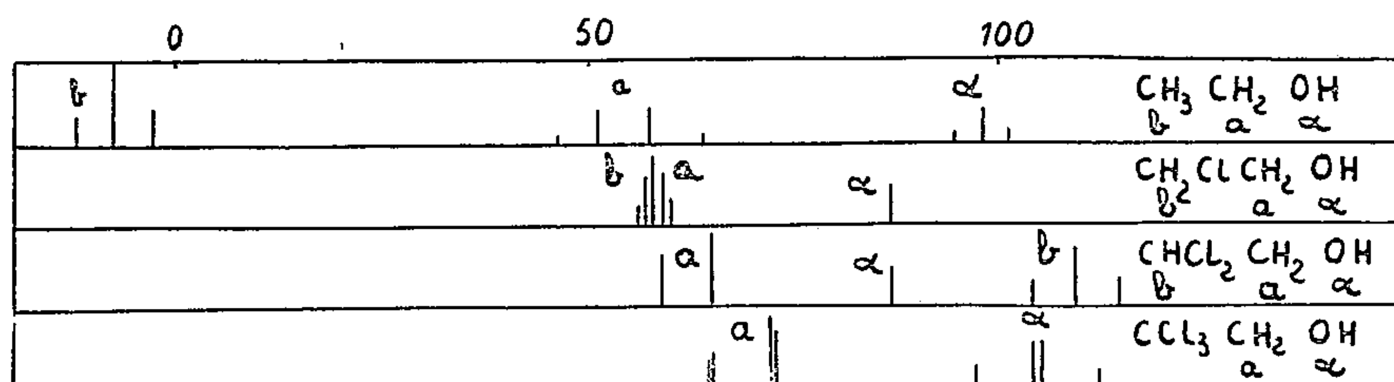



Fig. 1.

2. RAIES $CH_2$ ET OH DE $CH_2OH$. — 1° *Structure et échanges liés aux traces d'impuretés.* — Les alcools chlorés sont, comme l'éthanol, particulièrement sensibles à des traces de groupements OH étrangers; ces impuretés donnent lieu à des phénomènes d'échange et à la suppression corrélative du couplage J entre les protons de $CH_2$ et OH. C'est ainsi que, dans les spectres des alcools $CHCl_2CH_2OH$ et $CH_2ClCH_2OH$, n'apparaît qu'une composante fine OH. Par contre, l'alcool trichloré utilisé présente trois composantes OH principales; il n'est donc pas perturbé par l'échange et nous pouvons ajuster le spectre de $CH_2OH$ sur le modèle théorique $A_2B$ pour un rapport

$$\frac{J}{\nu_0(\sigma_B - \sigma_A)} \simeq 0,2 \quad \text{soit} \quad \nu_0(\sigma_B - \sigma_A) = 35 \text{ Hz} \quad \text{d'où} \quad J \simeq 7 \text{ Hz}.$$

2° *Influence de la dilution sur les phénomènes d'échange.* — Nous avons remarqué, au cours de nos expériences, que l'on peut faire *réapparaître la structure* J *par dilution dans un solvant anhydre* ($CHCl_3$, $CCl_4$) d'un éthanol déjà impliqué dans le processus d'échange avec des traces d'impuretés. En accroissant cette dilution, nous pouvons suivre aisément les phases intermédiaires bien connues [2] : élargissement progressif de la raie OH en même temps que des composantes $CH_2$. Pour l'éthanol, ces dernières passent graduellement de quatre composantes principales à cinq, tandis que les trois composantes OH se dessinent de plus en plus nettement (*fig.* 2).

Dans le cas de $CHCl_2CH_2OH$, la séparation des molécules par dilution croissante a de même permis de diminuer la fréquence d'échange tendant

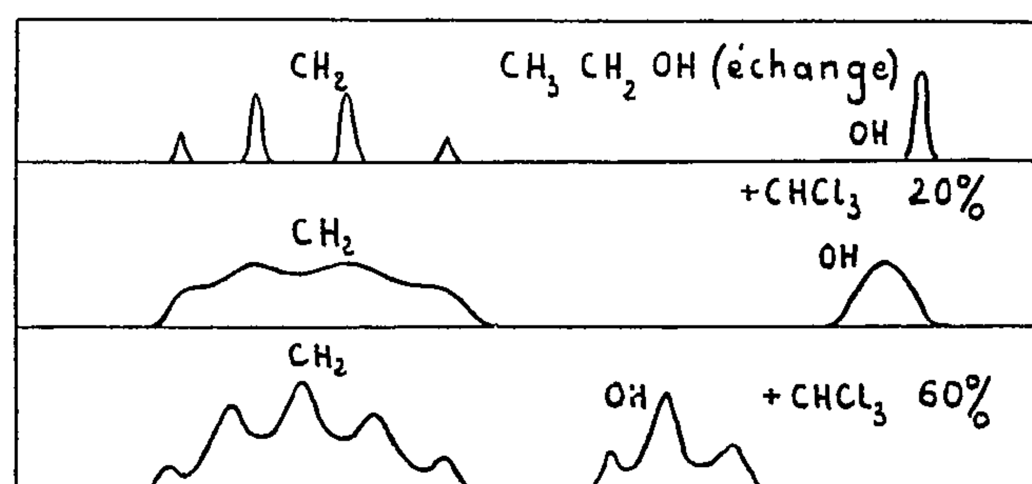
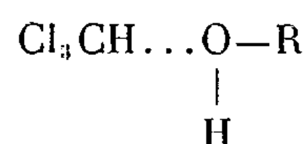


Fig. 2.

ainsi à révéler la structure J ($CH_2.OH$) (masquée sur le produit initial), pour une solution à 60 % de chloroforme.

3. Étude des basicités relatives des oxygènes des OH. — Les courbes de dilution du chloroforme $\Delta\nu\,(CHCl_3) = f(c)$ ($c$, concentration molaire) font apparaître un déplacement de la raie de $CHCl_3$ vers les champs faibles indiquant une « complexation » par l'oxygène de l'hydroxyle (*fig.* 3).

Ces courbes expérimentales sont sensiblement des droites convergentes, dont la pente est d'autant plus forte que l'alcool est moins chloré en $\alpha$. Elles représentent en fait la superposition de deux effets antagonistes : association par pont d'hydrogène




et désassociation simultanée du chloroforme [$\delta \simeq 6$ Hz [3]].

Après soustraction de la courbe traduisant ce dernier phénomène, nous obtenons les courbes corrigées rendant compte de la seule association par pont d'hydrogène.

Il apparaît nettement que *les déplacements chimiques de* $CHCl_3$ *diminuent régulièrement de l'éthanol à l'alcool trichloré;* ces déplacements traduisent un affaiblissement correspondant du pont d'hydrogène envisagé.

Ceci implique, par conséquent, que *la basicité de l'oxygène de la fonction*

*alcool diminue, lorsque le nombre de* Cl *en* $\alpha$ *augmente.* Ce résultat s'interprète en tenant compte de l'effet inductif — I des atomes de chlore. Les électrons non appariés de l'oxygène (responsables de sa basicité) seront, en effet, moins disponibles du fait de l'attraction due à l'effet — I. Ce même ordre de basicité a déjà été indiqué par un procédé optique ([4]).

On doit s'attendre, d'autre part, à ce que l'hydrogène de la fonction

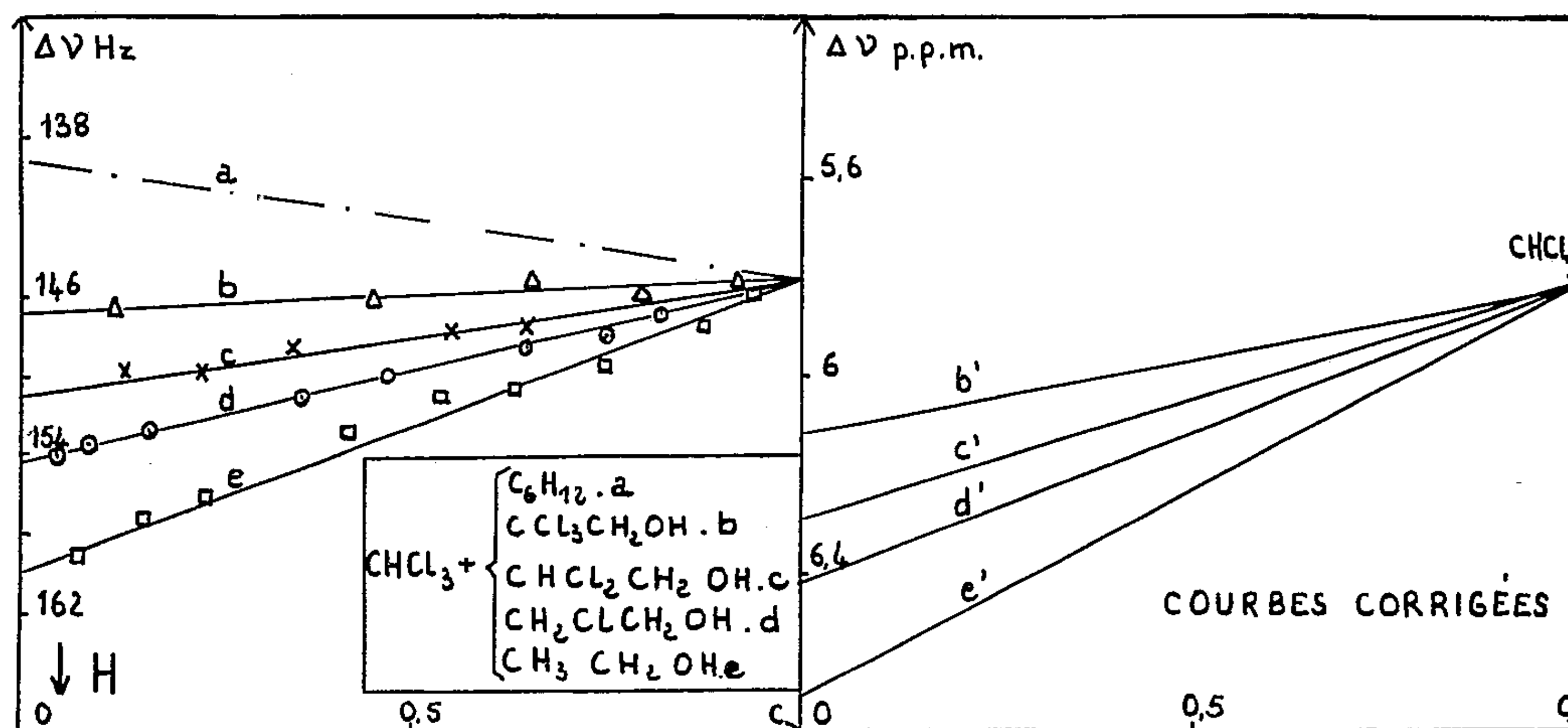



Fig. 3.

alcool soit d'autant plus acide que l'alcool est plus chloré. Ceci a été constaté par des mesures de $pK_a$ sur des alcools fluorés ([5]).

Des mesures de résonance magnétique nucléaire en cours de réalisation permettront de préciser ce point de vue par étude du comportement du OH alcoolique dans différents solvants.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) M. Martin et J. Cantacuzène, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1216.
(2) W. G. Schneider et L. W. Reeves, *Ann. New York Acad.*, 70, 1958, p. 858.
(3) L. W. Reeves et W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.*, 35, 1957, p. 251.
(4) J. Cantacuzène, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960.
(5) Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1757.

(*Laboratoire de Chimie É. N. S.,*
*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire du phénomène d'échange dans les mélanges eau-alcool.* Note de M. **Gérard Mavel**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude de la résonance magnétique nucléaire de vingt solutions aqueuses d'alcools, polyols, etc., a été faite à 25 MHz; elle a permis de mettre en évidence plusieurs exemples de non-coalescence des raies des oxhydriles, comme cela avait été signalé [1] dans le seul cas de l'éthanol, à 40 MHz. On remarque que ce dernier ne présente plus le phénomène à 25 MHz. Nous envisageons, pour l'échange, un mécanisme qui tienne compte de la durée de vie des protons ($\sim 10^{-3}$ s) dans chaque position.

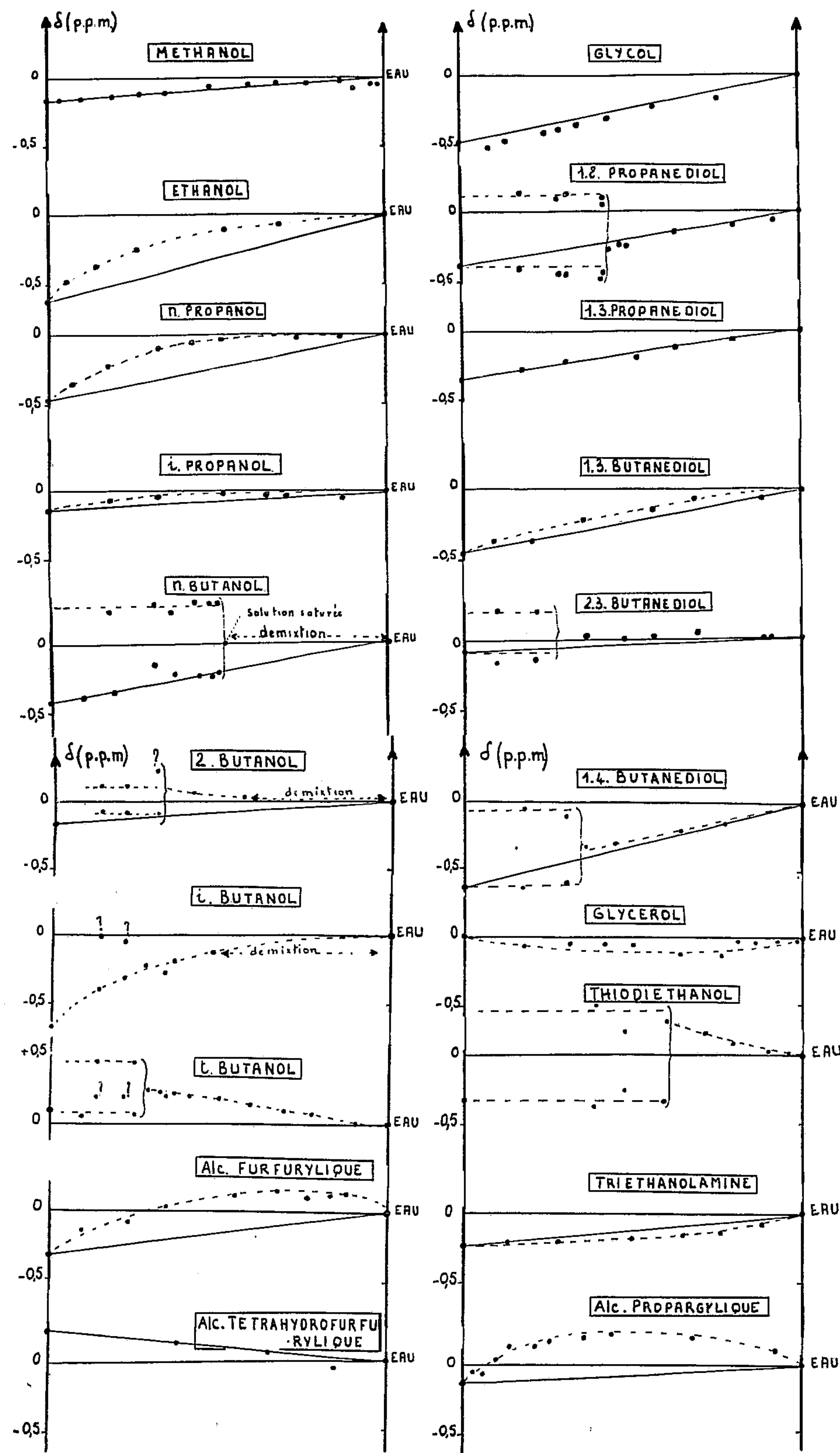
1. Les spectres de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.), réalisés à 40 MHz, des mélanges eau-éthanol, avaient montré à Weinberg et Zimmerman [1], suivant la fraction molaire de l'eau, $x$, *une raie* ($H_2O$ et Et$OH$; $1/2 < x \leqq 1$) *ou deux* ($H_2O$; Et$OH$; $0 \leqq x < 1/2$), pour les hydrogènes des hydroxyles des deux corps. Reeves et Schneider [2], à 40 MHz également, ont suivi le mélange $x = 1/3$ pour des températures allant de $-32$ à $105°$ C : à $72°$, les raies, jusque-là séparées, coalescent; l'énergie d'activation du phénomène est de $7,5 \pm 0,5$ kc/mole.

On interprète ce phénomène par l'*échange des protons*, constaté auparavant dans les solutions aqueuses d'électrolytes [3]. Lorsque des protons ($OH$, $NH_2$, etc.) peuvent changer de position à une fréquence assez grande (comparée à l'inverse du temps de relaxation des spins nucléaires), on observe une seule raie pour les positions entre lesquelles ils s'échangent. C'est là le cas général; si la fréquence est trop faible, on note des raies séparées [3].

2. Nous avons étudié, à une fréquence de 25 MHz (Trüb-Taüber; échantillon sphérique tournant; $25° \pm 1$) le *déplacement chimique* $\delta$, mesuré en parties par million, dans les mélanges avec l'eau de vingt alcools ou polyols. Une des raies du groupe attaché au OH de l'alcool a servi de repère, on en a vérifié la constance par rapport au cyclohexane, repère fondamental. La raie CH—$CH_2$ du glycérol se déplace ($-0,5\ 10^{-6}$) *vers les champs faibles*, comme le $CH_3$ de l'*i*-propanol ($-0,125$) et, au contraire du $CH_3$, de l'éthanol ($+0,125$).

La *viscosité* des corps intervient dans certains cas pour élargir les raies, indépendamment de l'échange [4], en particulier pour les corps suivants, dont nous donnons la viscosité, en centipoises, à 20° : *t*-butanol (6), glycol (20), propanediol (45), glycérol ($\sim 10^3$). La précision des mesures est alors de $\pm 0,08\ 10^{-6}$ ($\pm 0,04$ dans les autres cas).

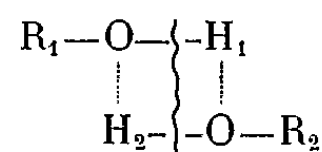
La figure 1 donne le déplacement chimique $\delta$, en $10^{-6}$, en fonction de $x$, fraction molaire de l'eau. On constate, le plus souvent (*en particulier pour l'éthanol*), qu'il y a coalescence dans tout l'intervalle. Elle cesse, pour les valeurs de $x$ indiquées entre parenthèses, pour : *n*-butanol (0,50),


δ (p.p.m)
METHANOL
EAU
ETHANOL
n. PROPANOL
i. PROPANOL
n. BUTANOL
Solution saturée
démixtion
2. BUTANOL
i. BUTANOL
t. BUTANOL
Alc. FURFURYLIQUE
Alc. TETRAHYDROFURFURYLIQUE
GLYCOL
1.2. PROPANEDIOL
1.3. PROPANEDIOL
1.3. BUTANEDIOL
2.3. BUTANEDIOL
1.4. BUTANEDIOL
GLYCEROL
THIODIETHANOL
TRIETHANOLAMINE
Alc. PROPARGYLIQUE
0
-0,5
+0,5

2-butanol (∼ 0,36), *t*-butanol (0,28), 1.2-propanediol (0,43), 2.3-butanediol (∼ 0,30), 1.4-butanediol (∼ 0,27), thiodiéthanol (∼ 0,66). Il y a doute pour le *i*-butanol.

3. On sait, par les chaleurs de mélange, par exemple, qu'il y a une grande interaction dans les solutions étudiées, avec, assez souvent, complexation équimoléculaire ([5]). Dans le milieu, des échanges peuvent avoir lieu entre les trois espèces : *eau* et *alcool* (O*H* libres ou associés), *complexe*. Comme nous le montrons dans une publication plus détaillée ([6]), l'échange, qui devient trop lent, ne peut être eau-alcool, (le phénomène est dissymétrique pour des pourcentages de protons O*H* complémentaires); il semble que ce soit l'échange eau-complexe qui soit responsable.

Il importe également de considérer de façon plus précise le mécanisme d'échange. Les polymères et complexes, qui sont labiles [durée de vie, $\sim 10^{-10}$ s ([7])], permettent certainement un échange de positions, mais ne peuvent causer une rupture de l'échange [durée de vie, $\sim 10^{-3}$ s ([1]), ([2])]. On peut penser à une permutation des hydrogènes de deux molécules 1 et 2, hydrogènes se trouvant sur les molécules 2 et 1, respectivement, après un « choc » de durée très faible, causé par l'interaction des dipôles OH




La probabilité, faible (comparée à celle d'un pont d'hydrogène normal, par exemple), d'une telle disposition favorable (qui permet l'*échange des deux hydrogènes* « simultanément », condition nécessaire à l'équilibre ionique du milieu) serait cause d'une fréquence d'échange $10^7$ fois plus petite que celle d'un pont d'hydrogène ([6]).

([1]) I. WEINBERG et J. R. ZIMMERMAN, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 748.
([2]) W. G. SCHNEIDER et L. W. REEVES, *Annals N. Y. Acad. Sc.*, 70, 1958, p. 858.
([3]) H. S. GUTOWSKY et A. SAIKA, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1688.
([4]) N. BLŒMBERGEN, E. M. PURCELL et R. V. POUND, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 679.
([5]) F. M. ARSHID, C. H. GILES et S. K. JAIN, *J. Chem. Soc.* (London), 1956, p. 559.
([6]) G. MAVEL (à paraître au *Journal de Physique et le Radium*).
([7]) M. MAGAT, *Hydrogen bonding*, Hădzi, Pergamon Press, 1959, p. 309.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude comparative des réactivités des carbonates de baryum et de strontium vis-à-vis de l'anatase.* Note (*) de MM. **Pierre Turlier**, **Paul Bussière**, **Yves Trambouze** et **Marcel Prettre**, présentée par M. Paul Pascal.

Des travaux antérieurs (1) sur les réactions du carbonate de baryum avec les bioxydes de la série du titane conduisant à la formation de composés du type $BaMO_3$ ont amené deux d'entre nous à la conclusion que ces réactions entre solides débutent aux environs de la température de Tammann du réactif le plus réfractaire, sauf si celui-ci se présente dans un état de division anormalement élevé. Ce réactif est l'oxyde du métal tétravalent, à l'exception de la réaction avec l'anatase dont la température de Tammann (683° C) est inférieure à celle du carbonate de baryum (733° C).

Il était intéressant d'étendre ces investigations à d'autres carbonates alcalino-terreux. Mais seul le carbonate de strontium ne se décompose spontanément que vers 1 200 à 1 300° C. Cela permet d'étudier sa réaction avec l'oxyde de titane mais non avec les oxydes homologues. La confrontation du comportement réactionnel des systèmes $BaCO_3—TiO_2$ et $SrCO_3—TiO_2$ s'est révélée particulièrement instructive.

Conformément à notre interprétation, le carbonate de strontium commence à réagir avec l'anatase aux alentours de 683° C, bien que sa température de Tammann soit de 612° C. C'est ce que montre la courbe thermogravimétrique de la figure 1, enregistrée au cours d'un traitement thermique en montée linéaire de température de 10°/mn. L'évolution atteint sa vitesse maximale entre 900 et 950° C. Les courbes d'analyse thermique différentielle de la figure 2, obtenues avec la même vitesse d'échauffement, apportent une précision importante. Les courbes 1 et 2 concernent respectivement l'anatase et le carbonate chauffés isolément. Sur la seconde s'observent successivement à 912° C la transformation $\gamma$-$\beta$ du carbonate de strontium et, vers 1 300° C, sa décomposition. Les courbes 3 et 4 sont celles enregistrées avec le mélange équimoléculaire des réactifs préalablement malaxé durant 1 ou 15 h dans un broyeur à boulets. Sur ces courbes, la formation du métatitanate de strontium se manifeste par un large pic endothermique dont le maximum se situe très sensiblement au point de transformation du carbonate. Ces résultats peuvent faire penser à un effet Hedvall (2) dû au carbonate de strontium.

Cet effet n'avait pas été observé à l'un ou l'autre des points de transformation du carbonate de baryum, lors de sa réaction avec l'oxyde de titane. Les deux carbonates sont cependant isomorphes et les échantillons utilisés présentent des textures analogues. Les métatitanates engendrés par les réactions, tous deux de structure cubique aux températures consi-

dérées, sont eux aussi isomorphes. Si donc l'effet Hedvall dû à la transformation $\gamma$-$\beta$ du carbonate n'existe pas avec le baryum et se produit avec le strontium, il faut admettre des différences profondes entre les processus réactionnels aboutissant à la formation des deux métatitanates.

Dans le cas du baryum, des faits expérimentaux tendent à établir que la vitesse de réaction est régie par un processus de diffusion du titane à travers la couche de titanate déjà formé. Les expériences de Trzebiatowski ([3]) ont établi que le titanate se forme au sein du carbonate plus réfractaire. D'autre part, Verduch ([4]), en étudiant la diffusion du titane

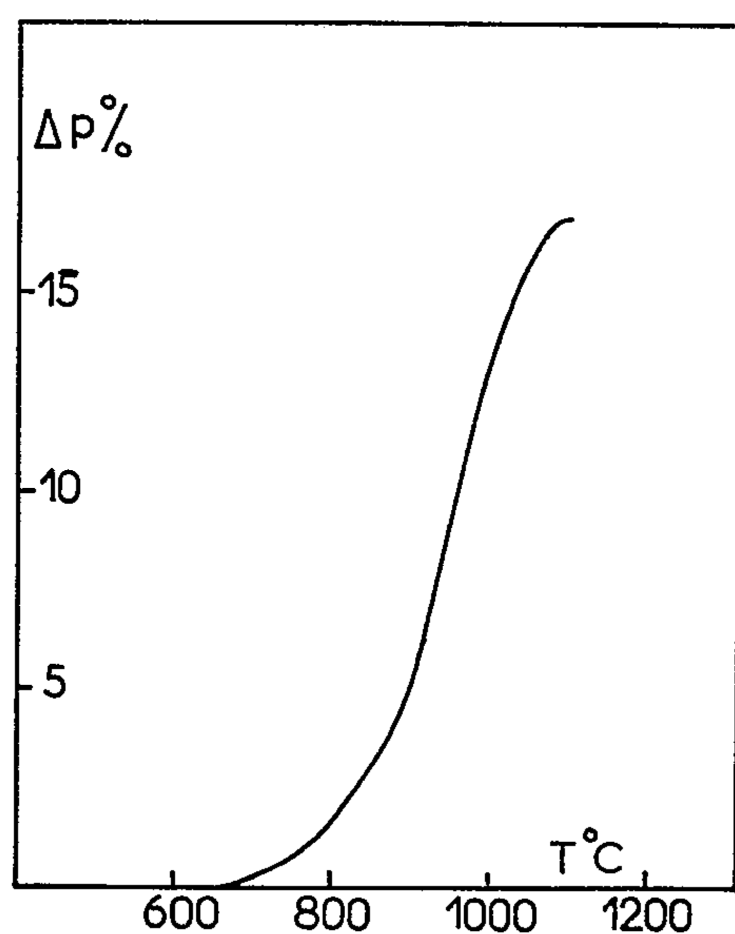


Fig. 1.

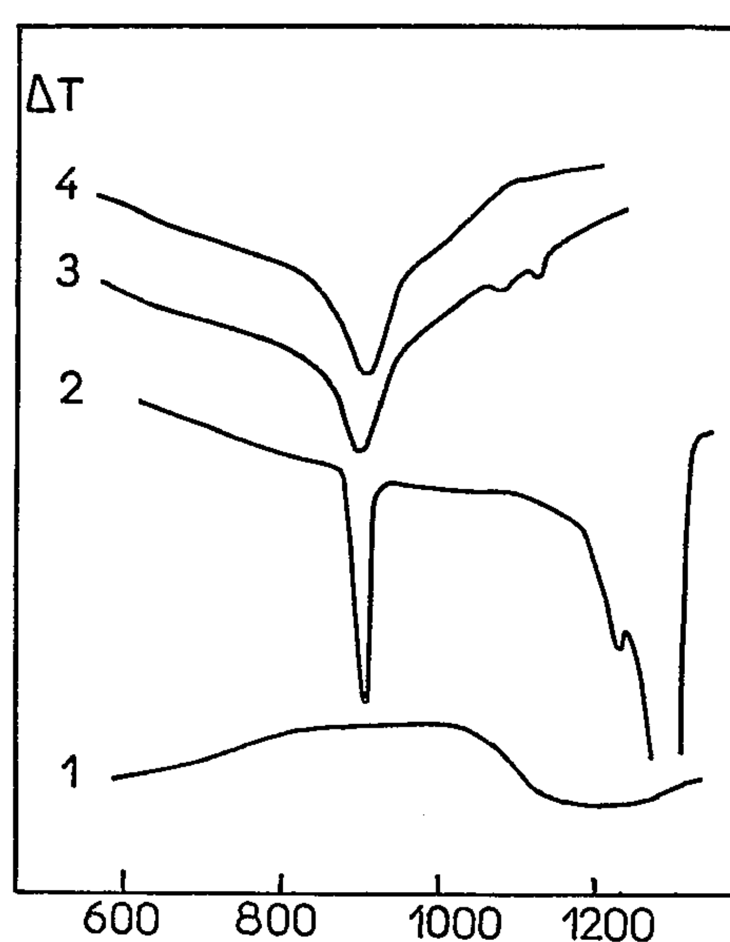


Fig. 2.

et du baryum dans le métatitanate de baryum, a admis que l'énergie d'activation de l'autodiffusion du titane n'est que de 55 kcal, et trouvé pour celle de l'autodiffusion du baryum la valeur de 89 kcal.

Dans le système $SrCO_3$—$TiO_2$, si, comme nous l'avons admis, la réaction est conditionnée par le dégel des défauts de réseau du constituant le plus réfractaire (l'anatase) l'évolution devrait être régie par la diffusion du cation le plus mobile, qui est ici $Sr^{2+}$, à travers la couche de titanate. Par des dosages chimiques, nous avons effectivement mis en évidence la formation du titanate dans l'anatase, mais non dans le carbonate de strontium. Une confirmation quantitative doit être recherchée dans la détermination de l'énergie d'activation de l'autodiffusion du strontium dans son métatitanate.

D'autre part, il n'est pas exclu que les propriétés réactionnelles des deux systèmes $BaCO_3$—$TiO_2$ et $SrCO_3$—$TiO_2$ soient liées à un facteur inopérant dans le cas des autres oxydes de la famille du titane : la transformation structurale de l'oxyde qui, par l'anatase, peut se produire dans notre

appareillage à des températures assez basses, ainsi qu'on le voit sur la courbe d'analyse thermique différentielle de $TiO_2$ seul (courbe 1 de la figure 2).

Des expériences sont en cours pour répondre à ces diverses questions.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) P. Turlier, *Thèse*, Lyon, 1959.

(2) J. A. Hedvall, *Einführung in die Festkorperchemie*, Friedr. Vieweg, 1952, Braunschweig, p. 193.

(3) W. Trzebiatowski, J. Wojciechowska et J. Damm, *Roczniki Chem.*, 26, 1952, p. 12.

(4) A. G. Verduch, *Anales de Edafologia y Fisiologia Vegetal*, 12, 1953, p. 387.

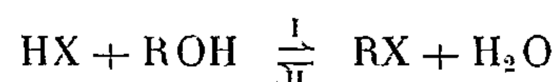
CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la détermination des constantes de vitesse des réactions solvolytiques en milieu hydroxylé.* Note de MM. **Charles Prévost** et **Constantin Georgoulis**, présentée par M. Paul Pascal.

Une méthode est proposée pour la détermination des constantes de vitesse des réactions d'alcoolyse des halogénures organiques, perturbées par l'éthérification halohydrique du solvant, cas particulier de deux réactions successives du premier ordre, dans lesquelles seul le composé intermédiaire est dosable.

Il est fréquent de trouver dans la littérature chimique des études cinétiques de réactions solvolytiques d'halogénures organiques utilisant comme solvants des alcools anhydres. La réaction est le plus souvent suivie par la mesure de la quantité d'hydracide produit en fonction du temps. En général, les constantes de vitesse ainsi déterminées décroissent en fonction du temps du fait de la disparition d'une partie de l'hydracide formé par éthérification du solvant hydroxylé ([1]). Toutefois, il semble possible d'opérer en présence d'un adjuvant qui, réagissant uniquement sur l'hydracide formé, le maintienne sous une forme accessible à la mesure. Mais dans ces conditions, il se pose en toute rigueur le problème de la modification du milieu par l'adjuvant ou par ses produits de réaction avec l'hydracide.

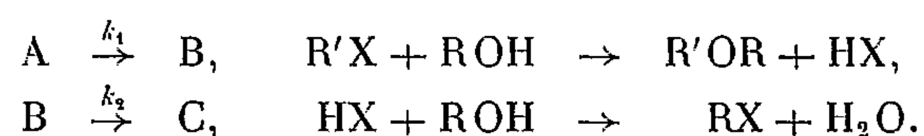
Nous avons préféré envisager le problème sous un autre angle. Au lieu d'éliminer par voie chimique, de façon plus ou moins heureuse, la perturbation due à la réaction d'éthérification du solvant, nous avons essayé d'en tenir compte dans le calcul de la constante de vitesse de la réaction solvolytique.

En effet, en première approximation, on peut admettre que la réaction



$$HX + ROH \underset{II}{\overset{I}{\rightleftharpoons}} RX + H_2O$$

est pratiquement totale dans le sens I, dans les conditions expérimentales utilisées. L'ensemble peut être représenté par une suite de deux réactions irréversibles et du premier ordre, la mesure expérimentale portant sur la quantité B.



$$A \xrightarrow{k_1} B, \qquad R'X + ROH \rightarrow R'OR + HX,$$
$$B \xrightarrow{k_2} C, \qquad HX + ROH \rightarrow RX + H_2O.$$

Des systèmes analogues ont été traités dans le cas où la mesure expérimentale porte sur un produit commun des deux réactions ([2]) et dans le cas où elle porte sur C ([3]).

La difficulté majeure est due au caractère transcendant des formes intégrées des équations cinétiques ([4]).

En adoptant les notations de Frost et Pearson, la variation de la quan-

tité B est représentée par (5) :

$$\beta = \frac{1}{\varkappa - 1}(e^{-\tau} - e^{-\varkappa\tau}), \quad \beta = \frac{B}{A_0} = \frac{\text{conc. au temps } t}{\text{conc. au temps zéro}},$$

$$\varkappa = \frac{k_2}{k_1}, \qquad \tau = k_1 t.$$

Un calcul analogue à celui élaboré par Swain nous a permis de construire par approximations successives des abaques $\varkappa = f(\tau)$ pour diverses valeurs de $\beta$.

La superposition de deux de ces abaques, correspondant à deux valeurs de $\beta$, ayant leurs abscisses décalées dans le rapport des temps correspondant aux deux $\beta$ utilisés, donne un point d'intersection de coordonnées $k_1 t$ et $k_2/k_1$. Ainsi les deux constantes $k_1$ et $k_2$ se trouvent directement déterminées à partir de la courbe expérimentale $\beta = f(t)$.

Nous avons appliqué cette méthode à la solvolyse éthylique à T = 80° C du chlorure de trans-crotyle et du chlorure de méthylvinylméthyle. Les courbes cinétiques, chlore minéralisé en fonction du temps, sont d'abord croissantes, passent par un maximum et décroissent lentement ayant ainsi l'allure prévue par la fonction $\beta$.

Nous avons cherché à contrôler expérimentalement la validité de cette méthode de calcul. En effet, il est possible d'étudier séparément la réaction d'éthérification de l'éthanol par l'acide chlorhydrique, dans les mêmes conditions que la solvolyse. Il est aussi possible d'opérer avec un adjuvant. Nous avons utilisé la diméthyl-2.6 pyrone-4 qui, sans action sur les chlorures organiques, est capable de capter l'hydracide produit sinon complètement tout au moins suffisamment pour améliorer la précision de la détermination de $k_1$, déduite du début de la courbe.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

| | Constantes de vitesse $\times 10^6$ en mol. g. $s^{-1}$. | | |
|---|---|---|---|
| | Éthanol. | Méthode graphique. | Éthanol + adjuvant. |
| $CH_3-CH=CH-CH_2Cl$ ($k_1$) | 16,3 | 20,82 | 23,18 |
| $CH_3-CHCl-CH=CH_2$ ($k_1$) | 7,04 | 8,33 | 8,32 |
| $HCl$ ($k_2$) | 23,67 | 23,35-23,57 | - |

L'accord paraît très satisfaisant. Il est à remarquer que lorsque la constante de vitesse doit servir au calcul des grandeurs thermodynamiques ou bien à la comparaison fine des structures, on ne peut se contenter des constantes de vitesse calculées sur les débuts des courbes cinétiques. De plus, la nature de la fonction $\beta$ montre que, même les études comparatives de vitesses de solvolyses ne sont pas valables, la perturbation apportée par la réaction d'éthérification étant fonction de la vitesse de la réaction de solvolyse.

Nous nous proposons d'étendre ce mode de calcul au cas de deux

réactions successives du premier ordre, la première étant irréversible et la seconde réversible, ce qui nous permettrait d'atteindre les constantes vraies de solvolyse dans des milieux hydroalcooliques.

(1) C. A. VERNON, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4462.
(2) C. G. SWAIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, p. 1696.
(3) E. KLEIN et T. F. FAGLEY, *J. Chem. Phys.*, 1954, p. 447.
(4) W. ESSON, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 156, 1866, p. 220.
(5) FROST et PEARSON, *Kinetics and Mechanism*, John Wiley, 1953, p. 154.

(*Laboratoire de Chimie organique, I, Sorbonne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Méthode de polissage électrolytique du dioxyde d'uranium.* Note (*) de MM. Alexandre Portnoff et Henry Frisby, présentée par M. Georges Chaudron.

Une méthode de polissage et de gravage électrolytique du dioxyde d'uranium a été étudiée. Elle a été appliquée à l'examen micrographique de pastilles d'oxyde d'uranium fritté et a ainsi permis une étude fine de leur microstructure.

Le polissage électrolytique découvert et mis au point par P. A. Jacquet [1] est aujourd'hui utilisé pour tous les métaux. Il nous a paru intéressant d'appliquer cette technique aux frittés de $UO_2$ pour obtenir une surface non écrouie et plane à l'échelle microscopique [2]. Il convient de remarquer que la méthode de polissage électrolytique a déjà été appliquée à l'étude

Fig. 1.

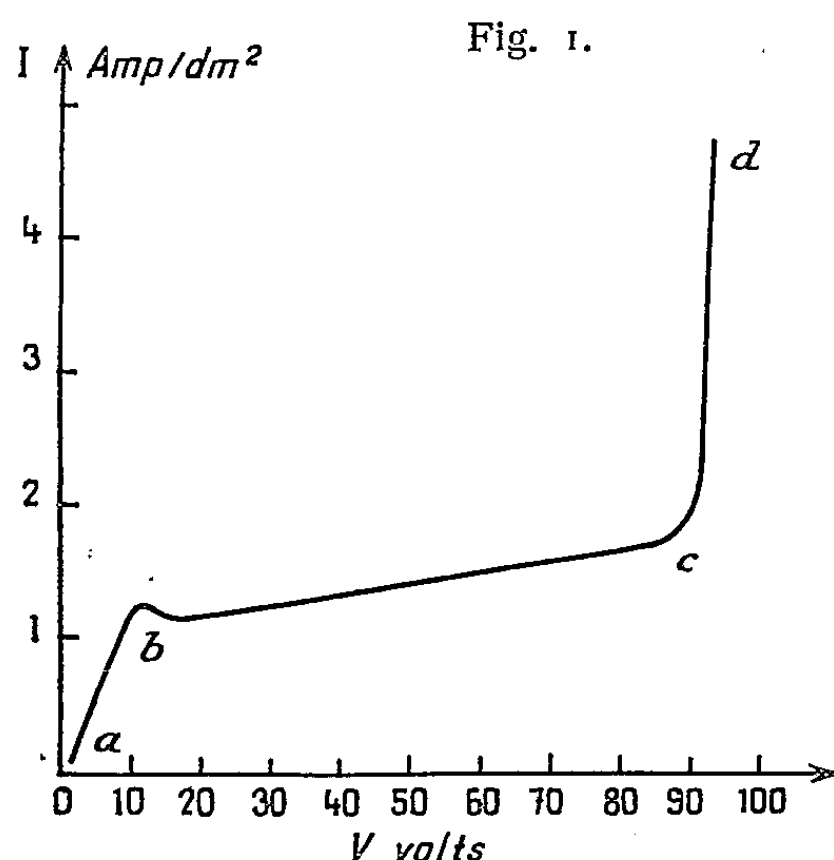



Fig. 2.

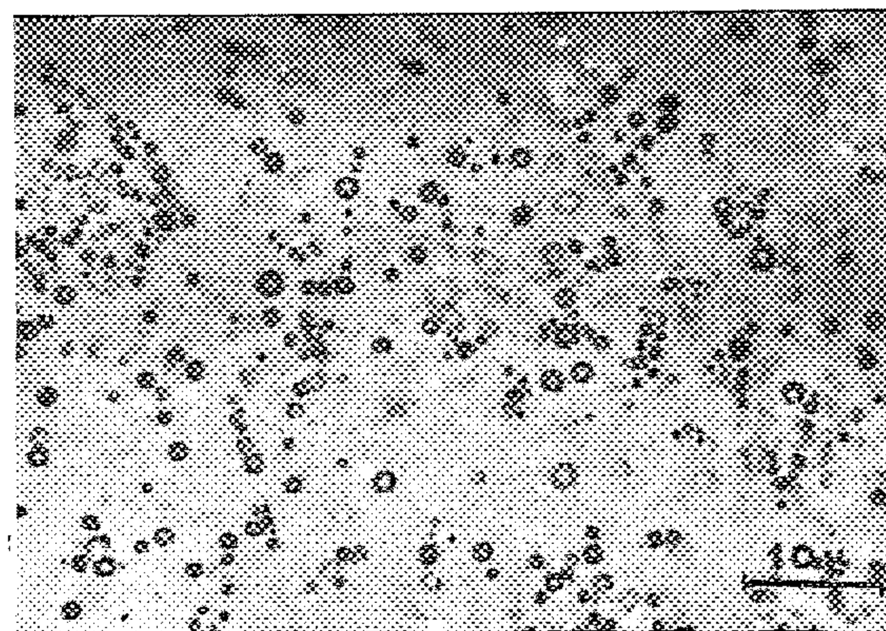



Fig. 1. — Courbe intensité-tension.
Fig. 2. — Fritté de $UO_2$ poli électrolytiquement.

micrographique de différents oxydes métalliques, en particulier le protoxyde de fer FeO [3] et l'oxyde de cuivre $Cu_2O$ [3], [4].

Des études micrographiques [5] ont permis de préciser que les meilleures conditions de polissage des métaux étaient obtenues pour la tension correspondant à l'extrémité droite du palier de la courbe intensité-tension, $I = f(V)$, c'est-à-dire pour la résistance maximale de la cellule d'électrolyse.

Dans le cas des métaux, la résistivité des électrodes est faible vis-à-vis de celle de l'électrolyte; ce fait nous a conduit à choisir un bain de haute résistivité pour le polissage du dioxyde d'uranium, dont la conductivité électrique est faible.

Les échantillons cylindriques de 5 à 15 mm de diamètre et ayant quelques millimètres de hauteur, sont insérés dans un tube de polyvinyle. Le contact anode-échantillon est assuré par du mercure.

Ils sont polis avec le bain suivant : 100 g $SO_4H_2$, densité 1,83 g/cm³; 5 g $Cr_2O_3$; 20 cm³ $H_2O$.

La cathode est une plaquette d'acier inoxydable de 25 cm². Les deux électrodes sont horizontales et la distance qui les sépare est de l'ordre de 15 à 25 mm. Un système d'agitation et une chemise d'eau de refroidissement maintiennent le bain à la température ambiante.

La courbe intensité-tension (*fig.* 1) présente un palier comme les courbes

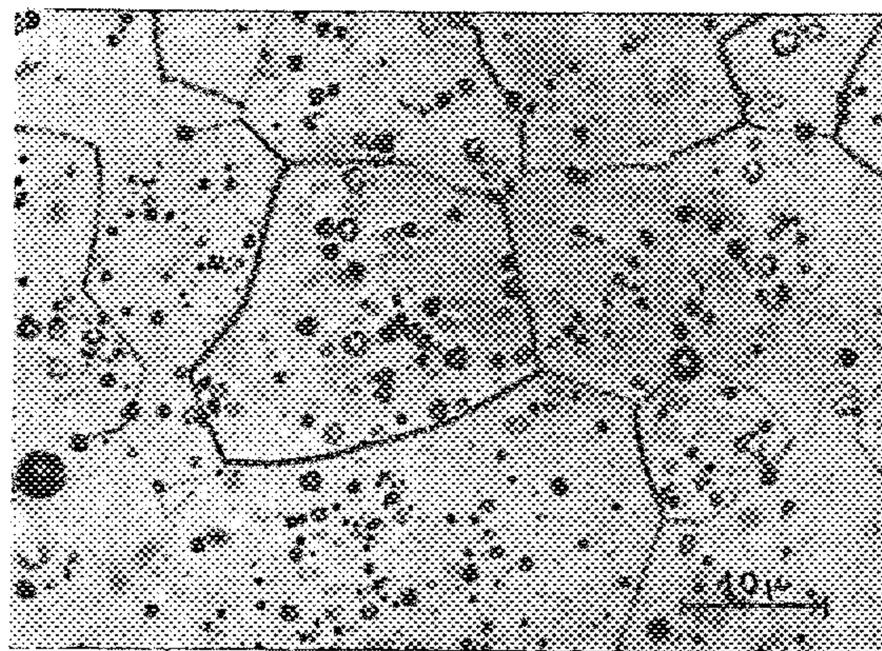


Fig. 3. — Fritté de $UO_2$ poli, gravé électrolytiquement 25 s.

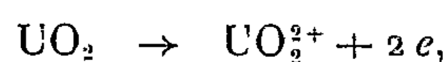
classiques de polissage électrolytique des métaux. L'étude microscopique d'échantillons traités selon les conditions correspondant aux trois régions de la courbe conduit aux résultats suivants :

— la région *ab* où l'intensité augmente rapidement avec la tension, conduit à un gravage électrolytique;

— le palier d'intensité *bc* correspond à une région de polissage, ses tensions extrêmes n'étant pas toutefois utilisables : les plus faibles conduisent à un polissage hétérogène, les plus élevées accentuent très fortement le vallonnement de la surface polie;

— la partie droite *cd* se caractérise par un accroissement brutal de l'intensité, une attaque de l'échantillon et un dégagement gazeux importants.

L'étude de la dissolution électrolytique de l'$UO_2$ sous les conditions de polissage décrites ci-dessus, montre qu'elle correspond à la réaction



$$UO_2 \rightarrow UO_2^{2+} + 2e,$$

le $UO_2$ solide passant à l'état d'ion $UO_2^{2+}$ avec un rendement très voisin de 100 % (99,8 % mesuré expérimentalement).

Cette technique de polissage permet une étude fine de la microstructure des frittés de dioxyde d'uranium :

— par un traitement électrolytique de 10 mn, sous une tension de 20 V (région *bc* de la courbe intensité-tension), on obtient un polissage correct de surfaces préalablement usinées avec un émeri « 400 » (*fig.* 2);

— en soumettant une surface ainsi polie à un traitement de gravage d'une durée de 25 s sous une tension de 4 V (région *ab* de la courbe caractéristique), la dissolution préférentielle du fritté, qui se produit en relation avec l'orientation cristalline des faces attaquées, permet une matérialisation des limites de grains (*fig.* 3);

— un traitement de gravage d'une durée plus longue, 50 s, sous la même tension, conduit à l'apparition de figures de corrosion dont la symétrie

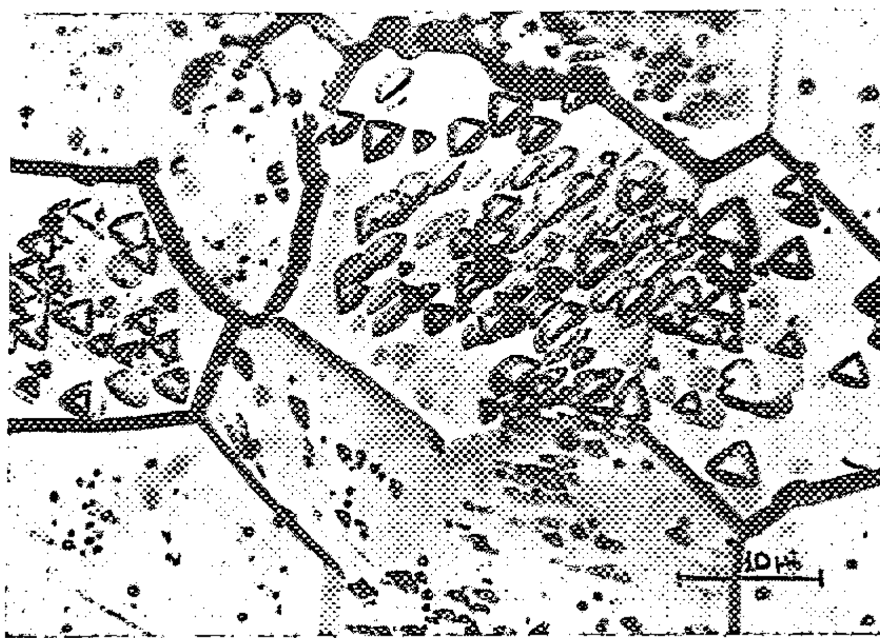



Fig. 4. — Fritté de $UO_2$ poli, gravé électrolytiquement 50 s.

matérialise l'orientation cristalline des différentes faces observées (*fig.* 4).

Les pastilles de $UO_2$ de densité élevée présentent une résistivité électrique dont la valeur est intimement liée, entre autres, aux conditions de fabrication des comprimés et de frittage. Ainsi la présence de cavités internes, de fissures, d'un feuilletage, etc., peut conduire à des variations très importantes de la conductivité électrique et par là même à une mauvaise répartition en tension lors des essais de polissage électrolytique.

Ce procédé de polissage par voie électrochimique ne peut donc s'appliquer qu'à des échantillons présentant une microstructure peu perturbée.

Éventuellement, l'essai de polissage électrolytique peut être utilisé comme critère de qualité d'un fritté.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) P. A. JACQUET, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1473; *Nature*, 135, 1935, p. 1076.

(2) P. A. JACQUET, *Polissage électrolytique des surfaces métalliques et leurs applications*, I, E. Métaux, Saint-Germain-en-Laye, 1948.

(3) Y. ADDA et R. COLLONGUES, *Bull. Soc. franç. Minéralogie*, 77, 1954, p. 1307.

(4) R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2006.

(5) I. EPELBOIN et M. FROMENT, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 224; *Métaux et Corrosion*, 23, 1948, p. 1.

MÉTALLURGIE. — *Étude des faibles solubilités dans un métal fondu par prélèvement à température constante d'échantillons de la phase liquide : application au système gallium-sodium.* Note (*) de MM. **Émile Rinck** et **Pierre Feschotte**, présentée par M. Georges Chaudron.

La faible solubilité d'un constituant solide quelconque dans un métal fondu peut être mesurée par prélèvement à température constante d'échantillons de la phase métallique fondue qui sont ensuite analysés. Les facteurs influençant la technique du prélèvement ont été étudiés sur le système gallium-sodium.

De nombreux diagrammes d'équilibre entre deux métaux sont caractérisés par une courbe du liquidus presque verticale dans la zone correspondant à l'un des métaux presque pur. Si l'on ajoute à un métal A de très petites quantités d'un métal B fondant beaucoup plus haut que A

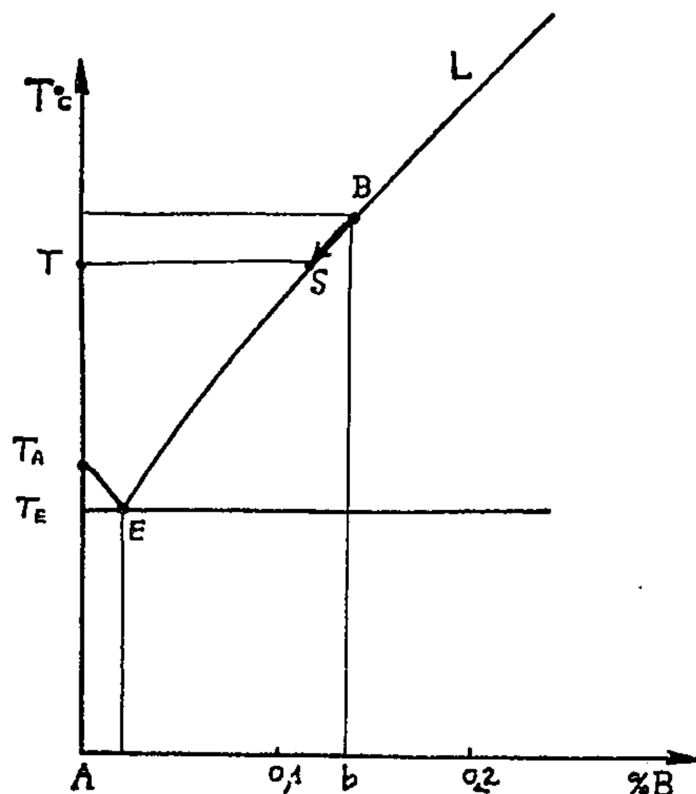


Fig. 1.

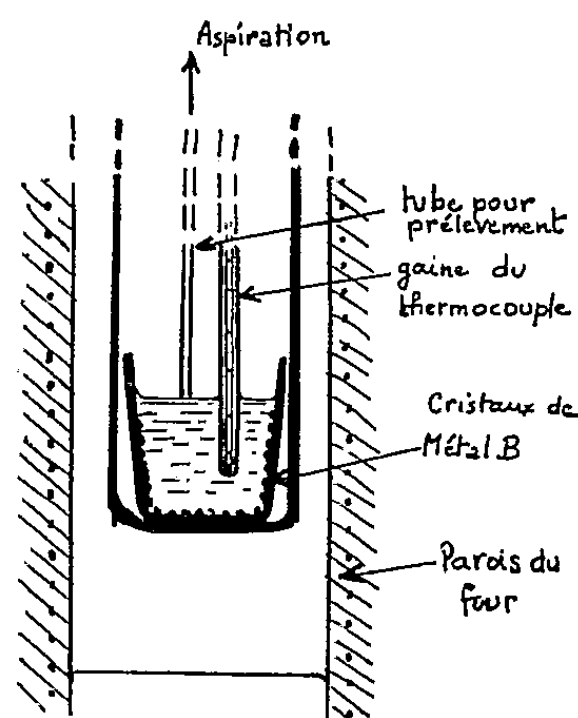


Fig. 2.

ou susceptible de former avec A une combinaison à point de fusion plus élevé, le diagramme d'équilibre au voisinage de A (*fig.* 1) sera souvent marqué par une très petite différence (moins de 1° C) entre le point de fusion $T_A$ du métal pur et celui de l'eutectique $T_E$. La teneur en métal B de cet eutectique peut également tomber à moins de 0,1 %. Avec de tels ordres de grandeur, il devient impossible de répondre par les données de l'analyse thermique aux deux questions soulevées fréquemment par l'utilisation pratique de tels métaux :

1° Est-ce réellement le métal pur qui cristallise à la température observée $T_E$ ? A défaut, quelle pureté peut-on espérer atteindre, c'est-à-dire quelle est la composition de l'eutectique ?

2° On peut considérer la courbe du liquidus EL comme donnant en fonction de la température la solubilité de B dans A liquide ? Comment varie cette solubilité quand la température s'accroît ?

Le prélèvement d'échantillons de la phase liquide permet d'y répondre à la seule condition que la méthode de dosage de B dans les prises d'essai soit suffisamment sensible. Un tel procédé est couramment employé dans l'étude des systèmes salins en solution dans l'eau et sa transposition dans le domaine des métaux peut donner des renseignements utiles si l'on observe néanmoins quelques précautions. Nous l'avons appliqué à l'étude du diagramme gallium-sodium dans la région riche en sodium.

Le principe consiste à porter l'alliage de composition *b* à une température permettant la fusion complète des constituants, puis à le laisser refroidir jusqu'à la température $T_S$ désirée qui est maintenue assez longtemps pour que s'établisse l'équilibre entre les phases solide et liquide.

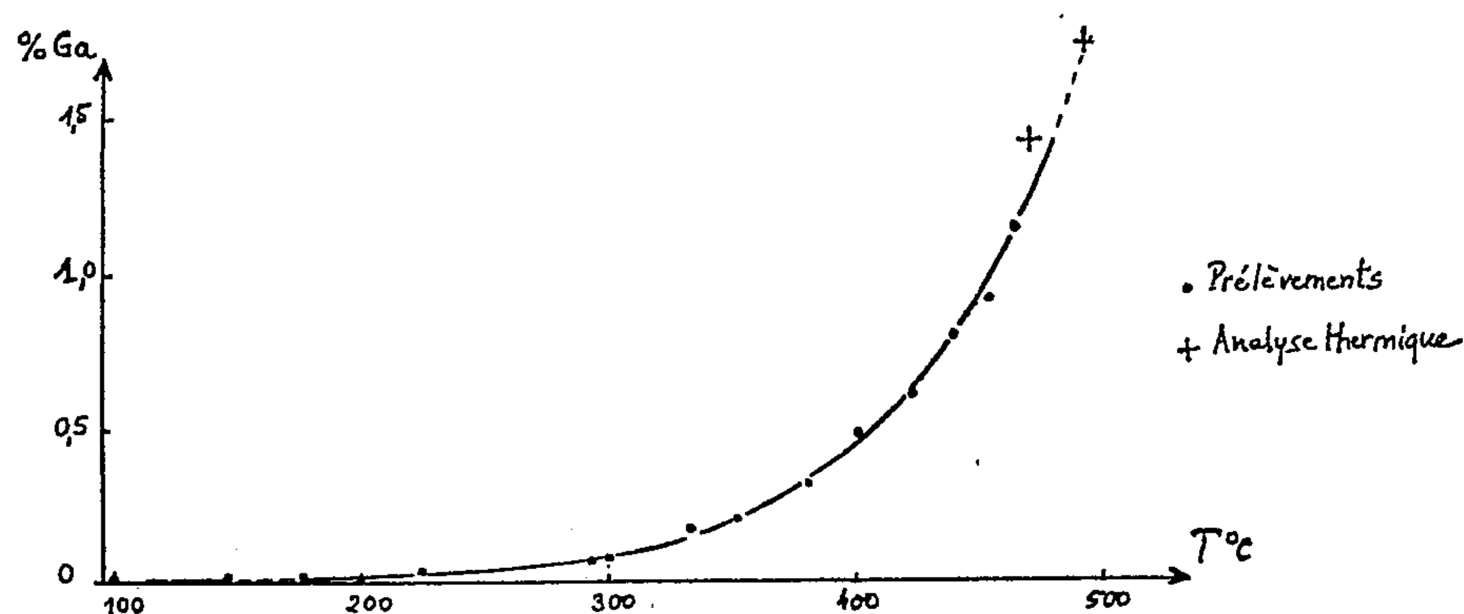



Fig. 3.

On aspire alors au moyen d'un tube de faible diamètre intérieur porté également à la température de l'équilibre une petite quantité de la phase liquide et l'on isole aussitôt le tube du reste de l'alliage. L'analyse de l'échantillon fournit la teneur en métal B correspondant au segment $T_S$ du diagramme (*fig.* 1). Il est possible d'effectuer plusieurs prélèvements à une même température, car à chaque opération l'alliage restant dans le creuset s'enrichit en métal B par diminution du volume de la phase liquide riche en métal A. On peut ensuite recommencer l'opération après avoir stabilisé la température à une valeur plus basse. Cette méthode très simple dans son principe permet d'étudier avec un seul alliage de composition initiale *b* toute la courbe de solubilité comprise entre le point B et l'eutectique E. La composition de ce dernier est la limite vers laquelle tend cette solubilité avant la cristallisation complète de l'alliage. Elle peut donc être mesurée avec la précision que donne le dosage de l'élément B dans le métal A.

La mise en œuvre de cette méthode d'étude des diagrammes nécessite un certain nombre de précautions expérimentales :

1° Il est bon d'effectuer les prélèvements sur un volume d'alliage initial relativement petit, de l'ordre de 10 ml, contenu dans un creuset tel que la hauteur et la diamètre du bain fondu soient de dimensions voisines (*fig.* 2).

La fusion des constituants de l'alliage se fait rapidement si l'on prend soin de préchauffer le four qui devra posséder des dimensions suffisantes pour conférer à l'ensemble de la masse métallique une température uniforme. On peut d'ailleurs s'en assurer très simplement en utilisant la gaine du thermocouple mobile transversalement comme agitateur, les moindres variations de température étant décelées par un enregistrement convenable.

2° Le tube de prélèvement qui ne doit pas réagir chimiquement avec l'alliage, doit être amené aussi près que possible de la surface du métal pour être porté à la même température que celui-ci avant le prélèvement. Des mesures de la température du tube placé en régime thermique stationnaire ont montré qu'il ne fallait pas, lors du prélèvement, aspirer le métal fondu sur une hauteur dépassant 1 à 2 cm, car la température décroît suivant une loi parabolique et la teneur en métal B de l'échantillon s'en trouverait modifiée. Toutefois, il importe de remarquer que des écarts de température allant jusqu'à 10° sont sans grande influence sur la solubilité de B si celle-ci reste très faible et pratiquement constante dans cet intervalle.

Poursuivant notre étude du diagramme gallium-sodium ([1]), nous avons adopté cette méthode pour étudier la solubilité du gallium dans le sodium fondu. Le tube de prélèvement en verre pyrex, de diamètre intérieur 3 mm, aspirait sur une hauteur de 1 cm environ, des échantillons de 0,1 g d'alliage dont la teneur en gallium était mesurée par spectrophotométrie de l'ion $Ga^{3+}$ en présence d'aluminon, selon une méthode mise au point précédemment ([2]), ([3]). Pour éviter le dépôt sur le tube de petites quantités de sodium volatilisées à haute température et susceptibles de fausser les essais, il suffit de faire sortir par le tube, avant le prélèvement, un lent courant d'argon destiné à empêcher la vapeur de sodium de pénétrer dans le tube. On a vu que la volatilisation d'une partie du sodium (métal A) ne change rien à la teneur en gallium de l'échantillon prélevé à température donnée.

La courbe de solubilité ainsi obtenue (*fig.* 3) conduit à une teneur très faible en gallium ($1,5.10^{-2}$ at-g %) pour la température de fusion du sodium (98° C).

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) E. Rinck et P. Feschotte, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1525.

(2) E. Rinck et P. Feschotte, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1618.

(3) E. Rinck et P. Feschotte, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 230.

POLAROGRAPHIE. — *Étude polarographique d'un aldéhyde α.β-dichloré.* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann** et **Daniel Haas**, présentée par M. Paul Pascal.

La réduction entraîne solidairement les deux atomes de chlore pour former un aldéhyde éthylénique, qui subit une nouvelle réduction. Les potentiels de demi-vague et les intensités polarographiques des aldéhydes dichloré et éthylénique en fonction du pH sont rassemblés dans un tableau et deux graphiques.

Dans un travail antérieur (1) relatif aux aldéhydes monohalogénés en α, on avait observé deux vagues polarographiques, la première caractéristique de l'halogène, la deuxième identique à celle des aldéhydes non halogénés.

Nous avons tenté d'étendre ces observations à un exemple d'aldéhyde dihalogéné en α-β, le méthyl-2 dichloro-2.3 pentanal. On pouvait penser que les résultats seraient assez analogues aux précédents. Les mesures ont été faites dans le mélange eau-dioxanne à 50 %, à 25°, en présence de tampons au borate de lithium et au citrate de lithium.

On constate encore l'existence de deux vagues, dont la première présente effectivement les caractères attendus (tableau I).

| | $-E_{\frac{1}{2}}$/SCE | | $I_L/C\left(m^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}}\ \mu A/mmol\right)$ | |
|---|---|---|---|---|
| pH. | halogène. | aldéhyde. | halogène. | aldéhyde. |
| 12,2 | 1,02 | 1,72 | 0,67 | 0,49 |
| 12 | 1,02 | 1,69 | $0,73_5$ | 0,45 |
| 11,85 | 1,00 | 1,72 | 0,85 | 0,45 |
| 11,42 | 1,00 | 1,68 | 0,8 | 0,47 |
| 11,22 | 1,00 | 1,68 | $0,77_5$ | 0,47 |
| 10,5 | 0,96 | 1,67 | 0,69 | 0,45 |
| 9,55 | 0,94 | 1,67 | 0,58 | 0,27 |
| 8,9 | 0,88 | 1,7 | 0,57 | 0,24 |
| 7,35 | 0,9 | – | 0,56 | – |
| 6,12 | 0,89 | 1,38 | $0,46_5$ | $0,13_6$ |
| 5,9 | 0,88 | 1,36 | 0,51 | $0,14_7$ |
| 5,3 | 0,87 | 1,32 | $0,52_2$ | $0,22_4$ |
| 4,15 | 0,87 | 1,25 | 0,5 | 0,25 |
| 3,25 | 0,86 | 1,21 | $0,53_5$ | $0,28_5$ |

Le potentiel $-E_{1/2}$ est très proche de 0,9 V/SCE en milieu acide et monte vers 1 V dans l'intervalle de pH entre 9 et 11. L'intensité $I_L$, toujours faible, augmente en milieu basique. Son coefficient de température est élevé; une augmentation du taux de dioxanne accroît le courant, alors que la variation normale, définie par la viscosité, provoquerait une diminution. On doit donc conclure à un courant au moins partiellement cinétique, dû à l'existence d'un hydrate d'aldéhyde qui se dissocie. Tous ces

caractères sont très proches de ceux des aldéhydes monochlorés, si ce n'est que les valeurs de — $E_{1/2}$ atteignent 1,3 V dans ces derniers. Il est vrai que la variation de $I_L$ en fonction de la hauteur de mercure $h$ obéit à la loi de diffusion en $\sqrt{h}$, et ainsi l'une des confirmations de l'allure cinétique est absente.

On trouve également la perturbation qu'on observe dans les aldéhydes monohalogénés aux pH élevés. C'est une diminution de l'intensité mesurable. Elle s'accentue avec le temps, ce qui permet de l'attribuer à une hydrolyse de l'halogène. En même temps apparaît une vague supplémentaire à — $E_{1/2}$ = 1,45 V au pH 11,25. Nous avons trouvé la même vague avec l'époxyaldéhyde $C_2H_5$—CH—C $(CH_3)$—CHO, ce qui confirme l'hydrolyse.



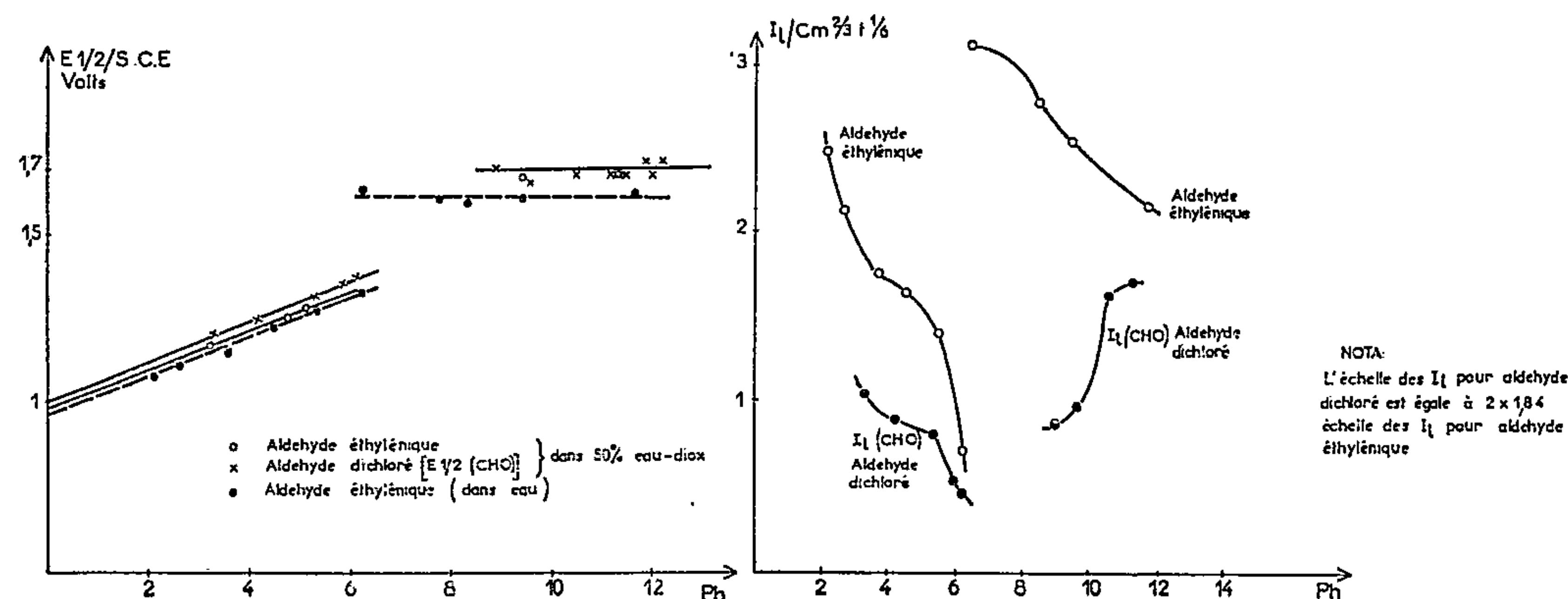




Fig. 1. Fig. 2.

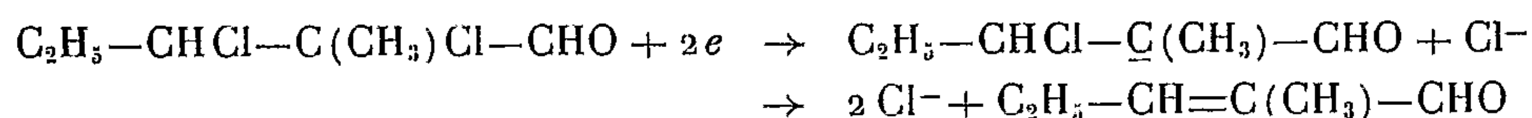
Fig. 1. — Potentiels de demi-vague en fonction du pH.

Fig. 2. — Intensités-limites en fonction du pH.

La deuxième vague cependant sépare complètement les aldéhydes mono- et dihalogénés. Au lieu d'avoir, comme dans les aldéhydes saturés, une valeur assez stable voisine de 1,9 V, — $E_{1/2}$ forme deux branches, l'une en milieu basique, stable aux environs de 1,7 V, l'autre en milieu acide, montant linéairement en fonction du pH, de 1,2 à 1,4 V avec une pente correspondant à un proton pour un électron. En même temps l'intensité diminue jusqu'à disparition totale de la vague vers pH 7. Cette vague à deux branches est très analogue à celle de l'aldéhyde α-éthylénique correspondant, l'α-méthyl β-éthylacroléine, que nous avons soumis à une étude attentive. La figure 1 montre l'identité de l'évolution de — $E_{1/2}$ en fonction du pH. Seule l'intensité $I_L$ diffère (*fig.* 2). Dans l'aldéhyde éthylénique, elle est nettement plus forte, puisqu'elle n'est pas subordonnée à une autre réduction préalable. Cela permet de l'observer dans un domaine plus étendu de pH.

Il faut donc conclure que la réduction électrolytique ne se limite pas à l'halogène en α, mais qu'elle entraîne l'élimination de l'halogène en β.

On observe donc une solidarité des deux halogènes comme d'autres auteurs l'avaient signalé dans le cas analogue des nitriles dihalogénés ([2]). On doit admettre que la réduction primaire du chlore en α n'est pas suivie, comme dans les monohalogénés, par une addition de proton, mais que le doublet en α provoque le départ de l'halogène en β en formant la double liaison



$$C_2H_5-CHCl-C(CH_3)Cl-CHO + 2e \rightarrow C_2H_5-CHCl-\underset{\cdot\cdot}{C}(CH_3)-CHO + Cl^-$$
$$\rightarrow 2\,Cl^- + C_2H_5-CH{=}C(CH_3)-CHO$$

La polarographie des aldéhydes α-éthyléniques avait été assez peu étudiée ([3]), ([4]), ([5]). Dans l'acroléine ([3]), on avait observé une vague à deux branches très semblable à celle que nous venons de décrire. Des indications analogues ont été données sur l'aldéhyde crotonique ([4]). Aucun exemple ramifié en α n'avait été étudié.

Nous avons précisé les observations polarographiques dans notre produit.

Les polarogrammes indiquent nettement le caractère de vagues de diffusion, comme il est normal pour un aldéhyde non hydraté. La variation de $I_L$ avec la hauteur de mercure ainsi que son coefficient de température sont normaux. Le rapport des intensités dans le dioxanne 50 % et dans l'eau est voisin de 0,7 comme l'exige la loi de viscosité. L'existence des deux branches indique deux phénomènes chimiques différents. La branche acide correspond à la réduction classique par le zinc et l'acide acétique avec formation de glycols éthyléniques, ce qui implique la consommation d'un proton et d'un électron, avec soudure des deux radicaux formés.

La deuxième branche pour laquelle on peut envisager l'action de deux électrons par molécule, bien que l'irrégularité des valeurs de $I_L$ ne permette aucune affirmation, peut correspondre à l'hydrogénation totale de la fonction aldéhyde en alcool éthylénique par analogie avec la réduction alcaline de l'aldéhyde benzoïque.

(*) Séance du 15 février 1960.

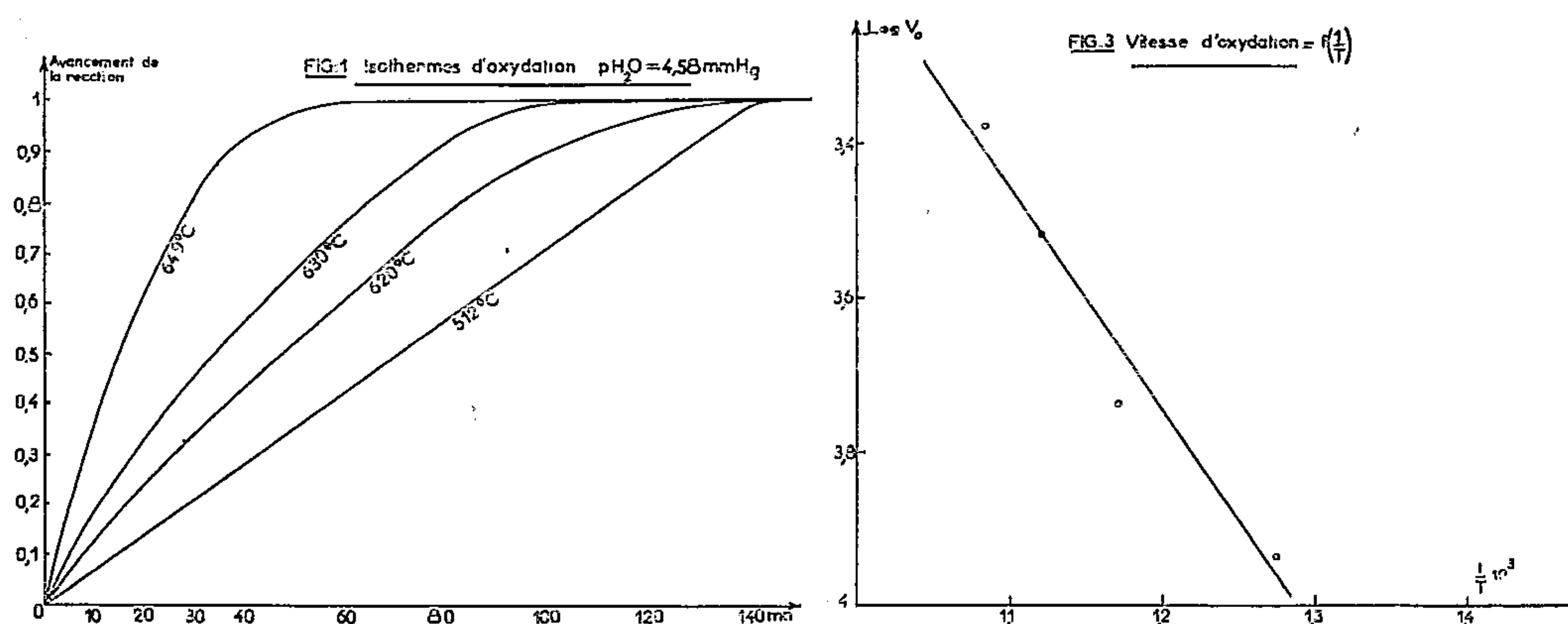
([1]) A. KIRRMANN et P. FEDERLIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 944.
([2]) JURA et GAUL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 54-62.
([3]) MOSHIER, *Ind. Eng. Chem.*, 15, 1943, p. 107.
([4]) M. FIELDS et E. R. BLOUT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 930.
([5]) PRÉVOST, SOUCHAY et CHAUVELIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 714.

(*Laboratoire Chimie de l'École Normale supérieure.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Obtention d'oxyde* $UO_2$ *pulvérulent par action de la vapeur d'eau sur l'uranium calciothermique.* Note (*) de MM. **Claude Moreau** et **Louis Barnoud**, transmise par M. Louis Hackspill.

La méthode d'oxydation utilisée permet de contrôler, et de faire varier facilement la vitesse de réaction de façon à obtenir des échantillons d'uranium oxydés en $UO_2$ à des teneurs prédéterminées. En outre le réactif solide, composé de grains d'uranium sphériques de même taille constitue un matériau intéressant pour l'application des principes de la cinétique hétérogène. Un prolongement expérimental de cette étude est envisagé.

A des fins d'étalonnage, pour des analyses radiocristallographiques, nous avons dû oxyder partiellement (5 à 10 %) à l'état de $UO_2$, des échantillons d'uranium en poudre d'origine calciothermique. En appliquant




notre méthode de préparation à l'oxydation complète de ce même uranium, il nous sera possible de dégager quelques données cinétiques au sujet de cette réaction.

Très rapidement il est apparu que la méthode praticable pour obtenir dans nos échantillons le seul oxyde $UO_2$, était d'utiliser comme agent oxydant la vapeur d'eau. En effet, l'oxygène, même à faible pression et à basse température, conduit à une réaction brutale impossible à maîtriser.

Les oxydations ont été suivies à l'aide d'une thermobalance enregistreuse Ugine-Eyraud permettant d'apprécier le 1/20e de milligramme. L'échantillon d'uranium en poudre, pesant environ 200 mg, est contenu dans une nacelle en alumine cylindrique ayant 2 cm² de section. L'épaisseur de la couche de poudre est donc relativement faible. Dans tous les cas nous utilisons une poudre d'uranium fractionnée par élutriation et constituée de grains sphériques de 10 μ environ. La surface spécifique d'une telle poudre est très faible, de l'ordre de 0,1 m²/g.

L'uranium est d'abord porté à la température choisie pour conduire la réaction, sous un vide de $5.10^{-6}$ mm Hg. La bonne constance de la

masse pendant cette opération est attestée par la courbe enregistrée qui, à défaut, permet de déceler toute anomalie dans l'entretien du vide.

Une fois la température de réaction atteinte on introduit dans le tube laboratoire une très faible quantité d'hydrogène. On établit ensuite une communication permanente, pendant la durée de la réaction, avec un réservoir contenant de l'eau (ou de la glace) maintenue à une température constante par un cryostat. Il suffit de faire varier cette température pour modifier très commodément la vitesse de réaction. Pratiquement cette

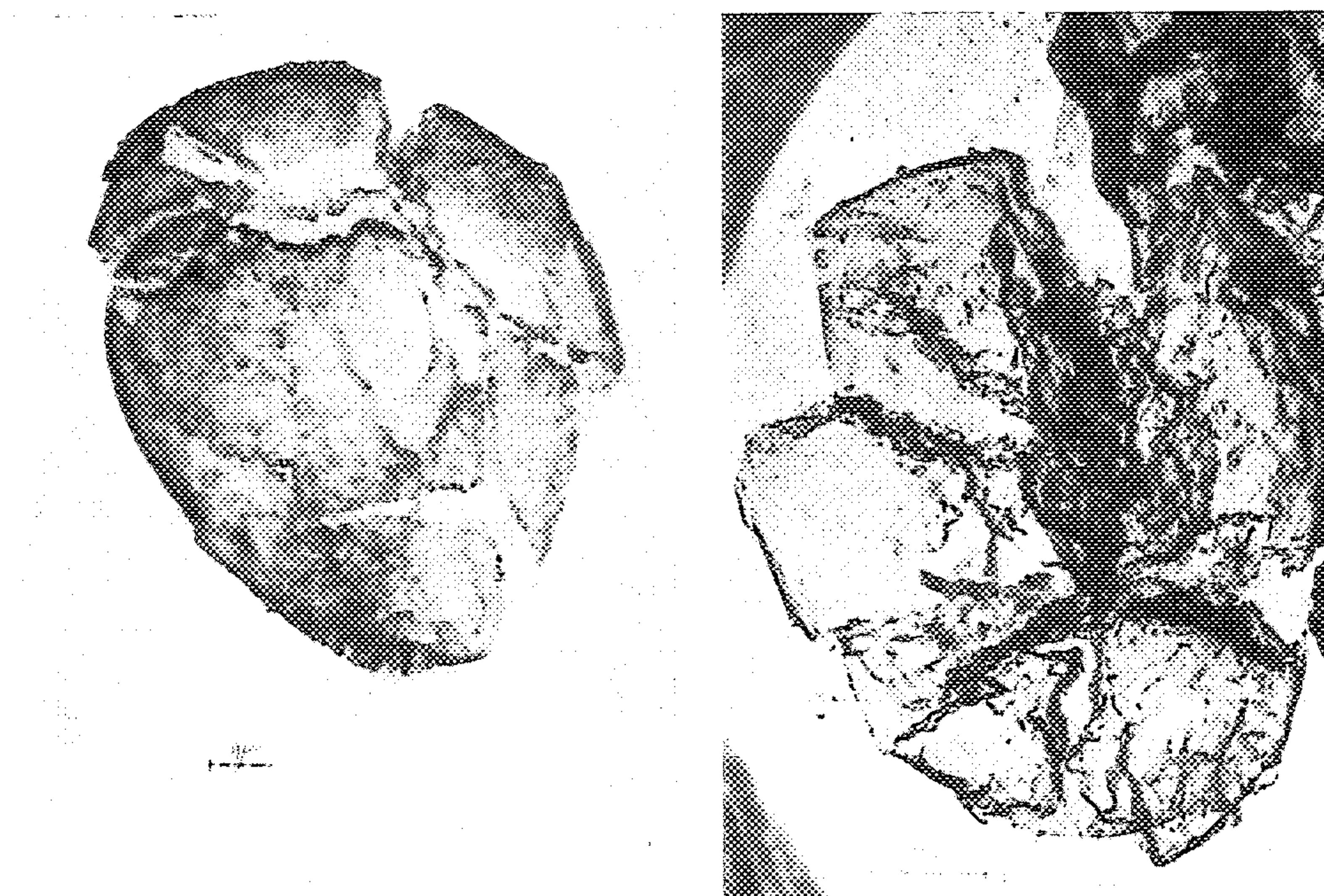


Fig. 2.

vitesse est facilement mesurable pour des pressions de vapeur d'eau comprises entre 0,8 et 7 mm Hg. La figure 1 représente l'avancement de la réaction pour différentes températures comprises entre 500 et 650° C et pour une même pression de vapeur saturante d'eau égale à 4,58 mm Hg. Ces courbes sont en général assez bien reproductibles si l'on observe quelques précautions (identité de nacelle, de charge, de la disposition de la poudre, du lot d'uranium).

On devrait s'attendre à observer, selon la règle de Pilling et Bedworth puisque le rapport

$$\varphi = \frac{\text{volume de l'oxyde}}{\text{volume de métal}} = 1,96,$$

une courbe d'oxydation parabolique, la vitesse devant diminuer avec le temps.

En fait la représentation en coordonnées logarithmiques des courbes de

la figure 1 montre que, sauf peut-être dans les premiers stades de la réaction, ce cas simple n'est pas réalisé. A 512° le régime est pratiquement linéaire (pente égale à 1 en coordonnées logarithmiques) et cela presque jusqu'à la fin de la réaction. A température plus élevée la pente diminue et atteint sensiblement 0,5 à 649° C, mais il ne s'agit là que d'une coïncidence et il n'est pas possible de définir une loi de réaction en fonction du temps.

Plusieurs facteurs influent en effet, de façon contradictoire, sur la vitesse de réaction :

*a*. La surface de contact uranium-gaz, donc la vitesse de réaction, diminue avec le temps, même en admettant un contact parfait entre gaz et solide.

*b*. Ce contact n'est d'ailleurs pas parfait puisque nous opérons en lit fixe et il est impossible d'admettre une oxydation simultanée des grains. Il faut faire intervenir la progression d'un front réactionnel, ce qui tend également à faire diminuer la vitesse au cours de la réaction (*voir* Barret, de Hartoulari et Perret) ([1]).

*c*. Par contre l'observation microscopique des grains de $UO_2$ obtenus montre que si la forme initiale sphérique est sensiblement conservée, les grains sont devenus extrêmement fissurés et fragiles (*fig*. 2). La surface spécifique de la poudre s'est vue multipliée par 30 (3,2 $m^2/g$) ce qui favorise la diffusion des gaz et tend au contraire à l'augmentation de la vitesse et à l'établissement d'un régime linéaire.

Les résultats donnés ci-dessus ne permettent donc pas de conclusions précises concernant la cinétique de la réaction et montrent seulement la possibilité d'obtenir une oxydation de l'uranium à l'état d'oxyde $UO_2$, avec une vitesse facilement contrôlable et d'arrêter cette oxydation à un degré déterminé d'avancement de la réaction. Indiquons enfin que la relation entre le logarithme de la vitesse initiale et l'inverse de la température se traduit assez convenablement par une droite (*fig*. 3). La pente de cette droite permet de calculer une énergie d'activation $E = 11,5$ kcal/mole entre 512 et 650° C. Cette valeur est voisine de celle indiquée par Adda ([2]) dans une étude cinétique de l'oxydation de barreaux d'uranium par l'oxygène.

Nous envisageons de renouveler nos expériences, d'une part avec des lits fixes constitués d'une seule couche de gros grains, d'autre part avec un lit mobile en abandonnant la méthode thermogravimétrique.

(*) Séance du 15 février 1960.

([1]) P. Barret, R. de Hartoulari et R. Perret, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2987 et 2862.

([2]) Y. Adda, *Étude cinétique de l'oxydation, de la nitruration et de l'hydruration de l'uranium* (*Thèse*, Paris, 1955).

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques aryloxyméthyl-2 dialcoylaminométhyl-2 propanediols-1.3.* Note (*) de MM. **Jean Cheymol, Pierre Piganiol, Pierre Chabrier** et Mme **Jacqueline Seyden-Penne**, transmise par M. Marcel Delépine.

Y. M. Beasley, V. Petrov et S. Stephenson [1] ont décrit quelques aryloxypropanolamines du type (I) et reconnu les puissantes propriétés analgésiques de certaines d'entre elles.

Dans une récente Note [2], nous avons comparé les propriétés pseudocurarisantes de l'orthocrésoxypropanediol (II) à celles de quelques monoéthers arylés du pentaérythritol (III).

Dans le même esprit nous décrirons la préparation d'aryloxyméthyl-2 dialcoylaminométhyl-2 propanediols-1.3 (IV) dont nous indiquerons dans une prochaine publication quelques propriétés.

$$ArOCH_2CHOHCH_2NRR' \quad \text{(I)} \qquad (o)CH_3{-}C_6H_4OCH_2CHOHCH_2OH \quad \text{(II)}$$

$$ArOCH_2{-}C(CH_2OH)(CH_2OH){-}CH_2NRR' \quad \text{(IV)} \qquad ArOCH_2{-}C(CH_2OH)(CH_2OH){-}CH_2OH \quad \text{(III)}$$

Aryloxyméthyl-2 dialcoylaminométhyl-2 propanediols-1.3 (IV). — Ces composés (IV) ont été préparés en quatre étapes.

1° *Aryloxyméthyl-3 méthylol-3 oxétannes* (V). — S'obtiennent par action du bromométhyl-3 méthylol-3 oxétanne (VI) préparé selon la technique décrite par Issidorés et coll. [3] sur un phénate alcalin en milieu alcoolique au reflux.

$$ArONa + BrCH_2{-}C(CH_2OH)\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle O \ \text{(VI)} \rightarrow ArOCH_2{-}C(CH_2OH)\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle O \ \text{(V)}$$

Le tableau A donne les points de fusion et d'ébullition de quelques aryloxyméthyl-3 méthylol-3 oxétannes (V).

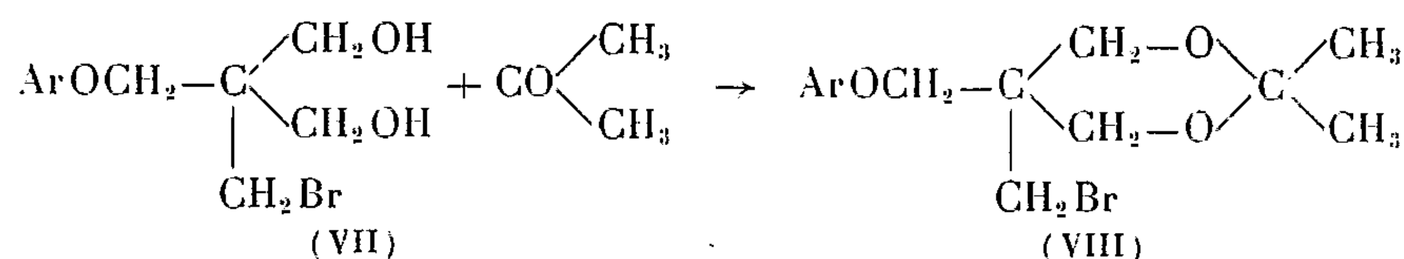
Tableau A (V).

| Ar. | É ou F (°C). | Ar. | É ou F (°C). |
|---|---|---|---|
| $-C_6H_5$ | $É_{0,07}$ 131-132 | $(o)ClC_6H_4$ | $É_{0,05}$ 139-142 |
| $(o)CH_3C_6H_4$ | $É_{0,05}$ 128-130 | $(p)ClC_6H_4$ | $É_{0,05}$ 153 ; F 31 |
| $(o)CH_3OC_6H_4$ | F 58 | $\beta C_{10}H_7$ | F 134 |
| | | $\alpha C_{10}H_7$ | F 48 |

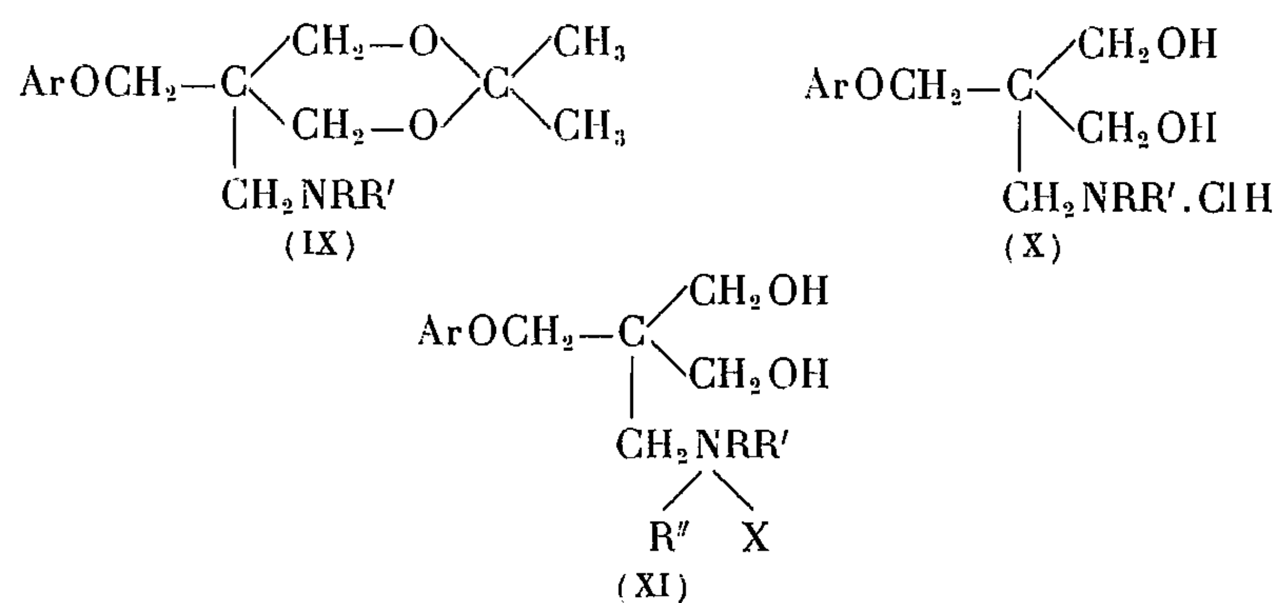
2° *Bromométhyl-2 aryloxyméthyl-2 propanediols-1.3* (VII) obtenus par action de l'acide bromhydrique sur l'aryloxyméthyl-3 méthylol-3 oxétanne en suspension dans l'eau. La réaction s'effectue en milieu hétérogène avec

des rendements de plus de 90 %. Elle peut également être effectuée en phase homogène en présence de dioxanne-1.4.

3° *Bromométhyl-5 aryloxyméthyl-5 diméthyl-*2.2 *dioxannes-*1.3 (VIII) se préparent par action de l'acétone en excès sur les bromométhyl-2 aryloxyméthyl-2 propanediols-1.3 (VII) en présence d'un catalyseur acide tel l'acide polyphosphorique.




4° *Dialcoylaminométhyl-*2 *aryloxyméthyl-*2 *propanediols-*1.3 (X). — Par action des amines secondaires en milieu benzénique à 120° sur les bromométhyl-5 aryloxyméthyl-5 diméthyl-2.2 dioxannes-1.3 (VIII), on obtient les dialcoylaminométhyl-5 aryloxyméthyl-5 diméthyl-2.2 dioxannes-1.3 (IX) qui, traités par ClH en milieu aqueux, conduisent aux chlorhydrates de dialcoylaminométhyl-2 aryloxyméthyl-2 propanediols-1.3 (X). A partir de ces derniers composés on peut passer aux sels d'ammoniums quaternaires (XI) en faisant agir un halogénure d'alcoyle en milieu acétonique sur la base libérée de son chlorhydrate au moyen d'une solution saturée de carbonate de potassium.




Le tableau B donne les points de fusion des chlorhydrates et des bromométhylates de quelques dialcoylaminométhyl-2 aryloxyméthyl-2 propanediols-1.3 dont nous décrirons dans une prochaine publication quelques propriétés.

TABLEAU B (X).

| | | Chlorhydrates. | | Bromométhylates. | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ar. | RR′N. | N° conventionnel. | F (°C). | N° conventionnel. | F (°C). |
| $C_6H_5$ .............. | $(CH_3)_2N$ | 2150 | 114 | 2151 | 125 |
| $C_6H_5$ .............. | O⟨ ⟩N— | 2154 | 136 | 2155 | – |
| $C_6H_5$ .............. | $H_2C$⟨ ⟩N— | 2152 | 151 | 2153 | 125 |

| Ar. | RR'N. | Chlorhydrates. N° conventionnel. | F (°C). | Bromométhylates. N° conventionnel. | F (°C). |
|---|---|---|---|---|---|
| (o) $CH_3C_6H_4$....... | $(CH_3)_2N-$ | 2156 | 132 | 2157 | 151 |
| (o) $CH_3C_6H_4$....... | O⟨ ⟩N— | 2158 | 156 | 2159 | 156 |
| (o) $CH_3C_6H_4$....... | ⟨ ⟩N— | 2162 | 165 | - | - |
| (p) $ClC_6H_4$......... | $(CH_3)_2N-$ | 2170 | 130 | 2171 | 117 |
| (p) $ClC_6H_4$......... | $H_2C$⟨ ⟩N— | 2172 | 153 | 2173 | 133 |

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) Y. M. Beasley, V. Petrow et S. Stephenson, *J. Pharm. Pharmacol.*, 10, 1958, p. 47.

(2) J. Cheymol, P. Chabrier et Mme Seyden-Penne, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3642.

(3) C. Issidores et coll., *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 997.

*(Laboratoire de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'acidité de quelques esters β-cétoniques.* Note (*) de MM. **Paul Rumpf** et **René Reynaud**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les constantes d'ionisation de ces esters ont été déterminées par extrapolation graphique, à partir des résultats de mesures spectrophotométriques sur des solutions aqueuses tamponnées de pH connus. L'ester acétylacétique est beaucoup moins acide que l'acétylacétone, mais l'influence exercée par des substituants alcoyle est tout à fait comparable dans les deux cas et peut être expliquée par un effet d'inhibition stérique de conjugaison.

Dans le cadre d'un ensemble de recherches sur l'acidité des composés énolisables ([1]), ([2]), nous avons préparé et purifié une série de dérivés de l'acétylacétate d'éthyle et nous en avons déterminé les constantes d'ionisation. Ces β-céto-esters sont très faiblement énolisés en solution aqueuse : le coefficient d'énolisation, E = (énols)/(cétoester) est généralement inférieur à 0,004 ([3]). Pour cette raison, nous avons considéré seulement les constantes logarithmiques d'ionisation des formes ester-cétonique, égales à moins de 2/1000<sup>e</sup> d'unité près, aux $pK_{\text{apparents}}$ directement mesurés.

$$pK_C = pK_{\text{apparent}} - \log_{10}(1 + E) \neq pK_{\text{apparent}}.$$

Nettement moins acides que l'acétylacétate d'éthyle, les dérivés alcoylés en α ont pu, après plusieurs distillations fractionnées, être débarrassés des dernières traces de cétoester non substitué, par 10 à 15 lavages avec une petite quantité de solution aqueuse de carbonate de sodium à 5 % (pH 11,4).

Nous avons préparé le dérivé diméthylé en α, γ (propionylpropionate d'éthyle) à partir de propionate d'éthyle pur, selon J. M. Mc Elvain ([4]); le propionylacétate d'éthyle, par action de l'iodure d'éthylmagnésium sur le cyanacétate d'éthyle, selon la méthode de E. E. Blaise ([5]); et enfin, l'α-phénylacétylacétate d'éthyle, par condensation de l'acétate d'éthyle avec le cyanure de benzyle, condensation suivie d'une transformation de la fonction nitrile en fonction ester par l'intermédiaire du chlorhydrate d'iminoester ([6]).

Les pK de ces composés ont été déterminés, comme ceux des β-dicétones ([1]), par une *étude spectrophotométrique de l'ionisation dans des tampons de pH connus.* Le titrage électrométrique à l'aide d'une électrode en verre a été utilisé dans quelques cas seulement, à titre de contrôle, car les céto-esters étudiés se sont montrés, le plus souvent, trop peu acides et trop peu stables pour se prêter avantageusement à l'emploi de cette seconde méthode. Une grave difficulté a été, en effet, leur hydrolyse très rapide en solution alcaline : il a fallu, après introduction dans un tampon de pH et salification partielle du composé étudié, mesurer de 15 en 15 s et extrapoler au temps zéro les coefficients d'extinction apparents pour une lon-

gueur d'onde fixe située au voisinage du maximum d'absorption de la bande de l'ion carbéniate-énolate (vers 2 800 Å pour les esters cétoniques substitués en $\alpha$, vers 2 700 Å pour les autres). Cette hydrolyse de la fonction ester étant d'autant plus rapide que le milieu est plus basique, les coefficients d'extinction moléculaires correspondant à une ionisation totale n'ont jamais pu être évalués directement et ont été déterminés par extrapolation linéaire selon la méthode graphique de R. S. Stearns et G. W. Wheland ([7]).

Nous avons d'ailleurs appliqué cette méthode à tous les produits étudiés, car l'alignement des points expérimentaux constitue un contrôle sévère de leur pureté et de la précision des mesures, et fournit une valeur très sûre de la constante d'ionisation.

| Ester β-cétonique. | Température (°). | Méthode utilisées (*). | pK. |
|---|---|---|---|
| $H_3C-CO-CH_2-CO_2-C_2H_5$ | 25,7 | $S_1$ | $10,6_4$ |
| | 25 | E ([8]) | $10,6_8$ |
| $H_3C-CO-CH_2-CO_2-CH_3$ | 20,8 | E | $10,7_2$ (**) |
| $H_3C-CO-CH(CH_3)-CO_2-C_2H_5$ | 25,7 | $S_2$ | $12,4_2$ |
| $H_3C-CO-CH(C_2H_5)-CO_2-C_2H_5$ | 25,7 | $S_2$ | $12,8_7$ |
| | 23 | E | $13,0_1$ |
| | 25 | E ([8]) | $12,7_0$ |
| $H_3C-CO-CH[CH(CH_3)_2]-CO_2-C_2H_5$ | 25,7 | $S_2$ | $>15$ (***) |
| $H_3C-CO-CH[(CH_2)_3-CH_3]-CO_2-C_2H_5$ | 25,7 | $S_2$ | $13,2_0$ |
| $H_3C-CO-CH(C_6H_5)-CO_2-C_2H_5$ | 25,7 | $S_1$ | $10,4_3$ |
| | 20,4 | E | $10,5_5$ |
| $H_3C-CH_2-CO-CH_2-CO_2-C_2H_5$ | 25,7 | $S_1$ | $11,0_7$ |
| $H_3C-CH_2-CO-CH(CH_3)-CO_2-C_2H_5$ | 25,7 | $S_2$ | $13,0_6$ |

(*) $S_1$, spectrophotométrie dans des mélanges de phosphate monopotassique à 0,1 mole/l et de soude à 0,2 mole/l; $S_2$, spectrophotométrie dans des solutions de soude. *Sans correction de l'effet de sel du tampon;* E, électrométrie (pK *corrigés*, thermodynamiques).

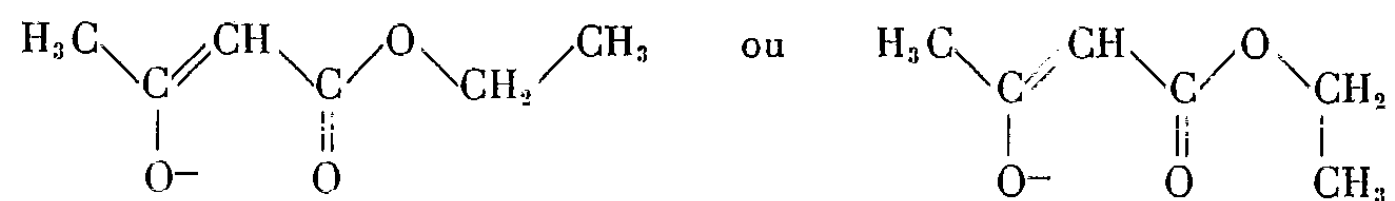
(**) 10,0 d'après G. Schwarzenbach et E. Felder ([9]), par électrométrie. Le désaccord entre ce résultat et le nôtre s'explique vraisemblablement par l'hydrolyse particulièrement rapide de cet ester.

(***) 16,05 d'après R. Schaal et M^me^ C. Jacquinot-Vermesse, par spectrophotométrie dans l'alcool isopropylique anhydre ([2]).

Les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessus montrent, en premier lieu, que les cétoesters sont nettement moins acides que les dicétones correspondantes ([1]). On pouvait le prévoir, la conjugaison qui stabilise l'anion étant, pour un groupement CO et un groupement $CO_2-C_2H_5$, nettement moindre que pour deux groupements CO de part et d'autre du groupement hydrocarboné ionisable, puisque la charge positive du carbone carboxylique est diminuée, par rapport à celle du carbone carbonylique, par une conjugaison antagoniste avec les doublets électroniques libres du second oxygène.

On constate, de plus, que l'influence exercée par les substituants alcoyle est tout à fait comparable dans les deux cas. Par conséquent, pour l'anion fourni par l'acétylacétate d'éthyle comme pour celui de l'acétylacétone ([1]), la structure la plus probable du système conjugué correspond à une

configuration plane cis-cis présentant un encombrement minimal :




Ici encore, l'allongement de la chaîne principale a relativement peu d'effet lorsque le carbone central n'est pas alcoylé, mais la coplanéité qui permet une stabilisation de l'ion par conjugaison, est nettement gênée par les substituants sur le carbone central : ils diminuent considérablement l'acidité. L'influence de l'encombrement stérique résultant d'une ramification apparaît nettement si l'on compare les α-éthyl- et α-*n*-butyl-acétylacétates d'éthyle avec le dérivé isopropylé correspondant dont l'acidité est si faible que nous n'avons pu la déceler en solution aqueuse.

Le noyau benzénique confère un caractère nettement acide aux hydrogènes méthyléniques du cyanure de benzyle, alors que ceux de l'acétonitrile sont très difficilement ionisables. Dans le cas de l'acétyl-phénylacétate d'éthyle, cet effet acidifiant ne se manifeste presque pas et l'un de nous a signalé antérieurement (1) qu'il est complètement masqué par l'effet stérique dans le cas de la phényl-3 pentane dione-2.4, ou du phénylmalonate d'éthyle.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) P. RUMPF, Mlle E. d'INCAN et R. SCHAAL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 122-126; P. RUMPF et Mme R. LA RIVIÈRE (E. d'INCAN), *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 902.
(2) R. SCHAAL et Mme C. JACQUINOT-VERMESSE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2201.
(3) G. W. WHELAND, *Advanced Organic Chemistry*, chap. 14, J. Wiley and sons, New York.
(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 3124-3130.
(5) *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 978.
(6) *Synthèses organiques*, 2, p. 414 et 445, Masson, Paris.
(7) *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2025-2029.
(8) R. G. PEARSON et R. L. DILLON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2439-2443.
(9) *Helv. Chim. Acta*, 27, 1944, p. 1701-1711.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., à Bellevue.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction des hydracides sur les énynes conjugués.* Note de M. **Jean-Claude Traynard**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'addition de l'acide bromhydrique sur le méthyl-3 butyne-1 ol-3 donne trois monobromures ayant respectivement les enchaînements allénique, diénique, acétylénique. Le bromure allénique opposé à un organomagnésien donne naissance à un dérivé diénique conjugué, et non au dérivé allénique attendu, par suite d'un réarrangement de la molécule. L'action de l'acide bromhydrique sur le méthyl-3 butyne-1 ène-3 a déjà été étudiée par Petrov [1] qui signale simplement la formation, comme nous l'avons trouvé de nombreux isomères monobromés. Il n'a pas procédé à leur séparation, qui s'est révélée fort laborieuse.

Nous avons mis en évidence :

1° Un isomère acétylénique qui a été isolé à l'état pur; la spectrographie infrarouge permet d'affirmer sa présence dans les fractions de tête des monobromures. L'acide bromhydrique se fixe donc sur la double liaison de l'ényne conjugué.

2° Un isomère allénique. L'acide bromhydrique se fixe donc en 1-4 sur l'ényne conjugué.

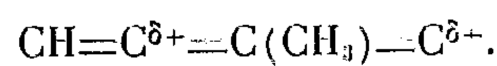
3° Un isomère diénique qui peut provenir de la fixation de l'acide bromhydrique sur la triple liaison, soit de l'isomérisation de l'isomère allénique. Cette isomérisation est à l'étude.

Par opposition du bromure allénique à l'organomagnésien $CH_3MgBr$ nous pensions obtenir un carbure allénique. Or le produit obtenu s'identifie par ses constantes physiques, son spectre infrarouge et son condensat avec l'anhydride maléique au diméthyl-2.3 butadiène-1.3. Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant : Le bromure allénique $CH_2Br—C(CH_3)=C=CH_2$ par opposition à $CH_3MgBr$ donne naissance à l'ion positif



$$CH_2=C=C(CH_3)-CH_2^+;$$

la charge positive portée par le carbone terminal attire les électrons $\pi$ des liaisons alléniques en donnant



$$CH=C^{\delta+}=C(CH_3)-C^{\delta+}.$$

Le radical $CH_3$ du magnésien attaque alors les carbones portant une charge positive en donnant (suivant le carbone attaqué) le carbure allénique $CH_2=C=C(CH_3)CH_2—CH_3$ ou le carbure diénique



$$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2.$$

L'expérience montre que seul le carbure diénique se forme. La littérature ne paraît pas mentionner de réarrangement de ce type et nous envisageons d'en montrer la généralité.

*Partie expérimentale.* — Six moles de méthyl-3 butyne-1 ène-3 refroidi à — 5, — 10° sont soumises à l'action de 3 moles de HBr.

On obtient à la distillation

1° du carbone n'ayant pas réagi (4 moles environ);

2° des fractions de monobromures (1 mole) dont les indices varient régulièrement $n_d^{20}$ 1,460 à 1,5220;

3° des dibromures (1 mole) qui sont à l'étude. Malgré le gros excès de carbure vis-à-vis de l'hydracide, la proportion de dibromure est importante.

Après plusieurs tours de distillation soignée, on obtient :

1° En tête, une fraction peu importante (15 % environ de monobromure) de monobromure acétylénique (bandes infrarouges à 3 280 et 2110 $cm^{-1}$) ayant les caractéristiques suivantes : $É_{60}$ 31; $d_4^{20}$ 1,250; $n_d^{20}$ 1,4600; R. M. trouvée, 32,3; calculée, 31,12.

Par déshalogénation au couple zinc-cuivre, selon la méthode de Sheehan [3] on obtient le diméthylallène; ce qui montre d'après Bertrand [4] que ce monobromure répond à la formule


$CH_3—CBr(CH_3)—C\equiv CH.$

2° Une fraction difficile à isoler pure (25 % environ des monobromures) se polymérisant facilement ayant au spectre infrarouge des bandes à 1780, 1610 et 1560, 900 $cm^{-1}$ caractéristiques des diènes en bout de chaîne. Sa formule exacte est à l'étude. $É_{40}$ 36°; $n_d^{20}$ 1,5030; $d_4^{20}$ 1,330; R. M. trouvée, 32,6; calculée, 32,2; exaltation, 0,4.

3° Une fraction allénique ayant les caractéristiques suivantes : $É_{30}$ 40,5; $n_d^{20}$ 1,5170; $d_4^{20}$ 1,325; R. M. trouvée, 34,1, calculée, 32,4; exaltation, 1,7.

Son spectre infrarouge présente deux fortes bandes à 1965 $cm^{-1}$ (très aiguës), 851 $cm^{-1}$ et une faible bande à 1710 $cm^{-1}$ toutes caractéristiques des allènes en bout de chaîne [2].

Son acétylation par l'acétate de soude dans l'acide acétique donne un acétate $É_7$ 39°; $n_d^{20}$ 1,4530 dont le spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques d'un acétate allénique en bout de chaîne. Par saponification à la baryte, on obtient un alcool primaire (bandes infrarouges à 3 300 et 1015 $cm^{-1}$) allénique en bout de chaîne (bandes à 1980 et 850 $cm^{-1}$).

Nous avons ainsi montré que la fraction allénique a pour formule $BrCH_2—C(CH_3)=C=CH_2$.

Un essai infructueux de transformation par une réaction de Grignard du bromure allénique en carbure allénique confirme la structure donnée plus haut, ainsi que nous l'avons exposé. Après action du bromure sur $CH_3MgBr$ dans l'éther, on obtient un carbure dont les caractéris-

tiques sont : É 68,5; $n_d^{20}$ 1,4403; $d_4^{20}$ 0,7224; R. M. Trouvée, 29,83; calculée, 29,07; exaltation, 0,76. Ces constantes correspondent au diméthyl-2.3-butadiène-1.3 qui avec l'anhydride maléique donne l'anhydride-diméthyl-4.5- 4-tétrahydrophtalique fondant à 78°.

(1) A. A. PETROV, *Chem. Abstr.*, 52, 1958, p. 6145.
(2) J. H. WOTIZ et D. E. MANSUCO, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 207.
(3) SHEEHAN et HENNION, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1964.
(4) M. BERTRAND, *Thèse*, Marseille, 1959.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action catalytique de l'oxyde de germanium dans la réaction de Piria.* Note de M. **Pierre Mastagli**, Mlles **Paulette Lambert**, **Christiane Hirigoyen** et M. **Jacques Pourrière**, présentée par M. Paul Pascal.

Pour compléter les études sur l'emploi des oxydes préconisés par différents auteurs pour l'obtention des cétones par la méthode de Piria-catalytique, nous avons étudié le comportement d'un oxyde jusqu'ici inemployé dans cette réaction : l'oxyde de germanium. Ce catalyseur suffisamment actif a l'inconvénient d'entraîner la formation de polymérisations.

La formation des cétones à partir des acides par passage des vapeurs sur oxydes métalliques comme catalyseurs vers 400° est sans doute la plus importante méthode synthétique de préparation des cétones mixtes ou symétriques. Senderens [1] avait essayé divers oxydes : aluminium, tungstène, thorium, zirconium, uranium, césium, titane, étain, cadmium, chrome, fer, zinc, calcium, pour retenir surtout celui de thorium. Après lui, Sabatier et Mailhe [2] utilisent surtout l'oxyde de manganèse. Nous avons essayé d'utiliser un catalyseur, à notre connaissance, jamais employé : l'oxyde de germanium $GeO_2$.

Les résultats nous ont semblé satisfaisants dans le cas des cétones symétriques, comme dans le cas des cétones mixtes.

C'est ainsi que nous avons traité les acides : caprylique, pélargonique, caprique et laurique.

Le catalyseur, saupoudré sur de la bourre d'amiante servant de support est introduit dans un tube en fer chauffé, selon les acides, entre 360 et 450°. La température étant d'autant plus forte que le nombre de carbones des acides est plus élevé. La longueur de bourre active sur laquelle passent les vapeurs d'acide est environ 27 cm.

L'acide tombe goutte à goutte d'une ampoule à brome dans une allonge pénétrant assez profondément dans le four. Les vapeurs sont recueillies à la sortie du four et condensées dans un ballon, lui-même en relation avec une fiole emplie d'eau où viennent barboter les gaz formés. Dans le cas des acides solides l'ampoule à brome est réchauffée afin d'en permettre l'arrivée régulière et facile dans le four.

Le temps d'introduction dans le four est d'environ 3/4 d'heure pour 20 g d'acide. Après le passage de l'acide, le four est maintenu encore pendant 1 h à la température de réaction. Sans cette précaution, la bourre reste imprégnée de produit, ce qui diminue très sensiblement les rendements. Le liquide recueilli à la sortie du four est ensuite distillé.

Pour chaque expérience, nous faisons passer 20 g d'acide sur de la bourre d'amiante chargée de 2 g de catalyseur.

Nous obtenons les résultats suivants :

| Acides. | Cétone. | Rendements (%). |
|---|---|---|
| Laurique | Laurone (Diundécylcétone) | 44 |
| Caprique | Dinonylcétone | 34 |
| Pélargonique | Dioctylcétone | 45 |
| Caprylique | Diheptylcétone | 37 |

Le pourcentage de cétone obtenu est calculé par un dosage à l'hydroxylamine en présence de bleu de bromophénol.

Pour obtenir des cétones mixtes, nous avons successivement fait réagir l'acide propionique avec les acides : laurique, caprique et caprylique. Après réaction, les cétones sont isolées par distillation.

Nous obtenons les résultats suivants :

| Acides. | Cétones mixtes. | Rendements (%). |
|---|---|---|
| Propionique + Laurique | Éthylundécylcétone | 11,8 |
| Propionique + Caprique | Éthylnonylcétone | 12 |
| Propionique + Caprylique | Éthylheptylcétone | 16 |

Dans tous ces cas, nous prenons 1,50 molécule d'acide propionique pour environ 1 molécule d'acide lourd. En fin de distillation, on retrouve évidemment la cétone symétrique correspondant à l'acide le plus lourd. La diéthylcétone assez volatile n'est que partiellement retrouvée; une partie est entraînée avec les gaz de décomposition.

Remarques sur le catalyseur : La quantité de catalyseur dont est chargée la bourre d'amiante semble avoir une grande influence sur les rendements en cétone. Deux grammes de catalyseur semblent être la quantité la plus favorable. En effet, avec 0,5 g de catalyseur, les rendements diminuent environ de moitié. Si l'on augmente jusqu'à 5 g le poids de catalyseur, des produits résinifiés se retrouvent en fin de distillation (jusqu'à 30 % par rapport à l'acide n'ayant pas réagi) et le rendement en cétone s'en trouve notablement abaissé.

Par contre, le catalyseur semble pouvoir supporter un nombre assez grand de passages successifs sans altération. Après 15 passages, notre catalyseur s'avérait toujours aussi actif.

Sa régénération est possible. Il peut être aisément régénéré et séparé de son support d'amiante grâce à sa solubilité dans la soude aqueuse sous forme de germanate de sodium, et reprécipité par un acide sous forme d'hydroxyde.

[Remarque sur le tube employé : Des essais simultanés, faits dans un tube en silice étroit, et dont le fond est tapissé d'oxyde de germanium sur une longueur de 35 cm nous ont donné des résultats très médiocres. Le tube en fer semble être infiniment supérieur pour cette réaction.]

*En conclusion :* il est intéressant de noter que ce catalyseur de haute valeur commerciale, est l'oxyde d'un métal qui se trouve entouré dans la classification de Mendelieff par deux oxydes actifs du groupe IV : il a des propriétés équivalentes pour catalyser la réaction de Piria. Il a cependant le gros inconvénient de produire quelques polymères indésirables qui diminuent les rendements qu'on pourrait atteindre en recyclant les acides non transformés dans un premier passage.

(1) SENDERENS, *Ann. Chim. Phys.*, (8), 28, 1913, p. 243.
(2) MAILHE et SABATIER, *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 830 et 985.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La synthèse stéréospécifique totale de l'hormone folliculinique naturelle.* Note (*) de MM. **Léon Velluz, Gérard Nominé, Jean Mathieu, Edmond Toromanoff, Daniel Bertin, Michel Vignau** et **Jean Tessier**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Par une déduction de résultats récents ([1]), ([2]), nous venons de réaliser une synthèse totale de l'hormone folliculinique naturelle. Malgré l'adoption, dans ce cas, de plusieurs cheminements inédits, c'est avant tout la haute stéréosélectivité régulière de la préparation et sa relative simplicité qui semblent définir son caractère original et, notamment, la distinguer des synthèses antérieures de Miescher ([3]), puis de Johnson ([4]).

En fait, la voie proposée s'inscrit comme une suite naturelle des synthèses totales et stéréospécifiques que nous venons de décrire pour les 19-nor stéroïdes, tout spécialement pour la 19-nor testostérone ([1]), et pour les stéroïdes cortisoniques, sur l'exemple direct de la cortisone ([2]).

1. Procédant du même schéma initial ([1]) et des travaux de Johnson ([5]) et Banerjee ([6]), la préparation dérive donc, à son début, de la 6-méthoxy $\alpha$-tétralone, I, par le jeu d'un terme tricyclique, II, dont la fonction carboxylique autorise un dédoublement précoce.

Comme nous l'avions déjà vérifié, cet acide tricyclique, II, peut, après décarboxylation et saturation de la double liaison, III, être soumis à la réduction de Birch. La cétone éthylénique produite, sous forme IV, est alors condensée sur le 1.3-dichloro 2-butène, V, puis le chlore vinylique est hydrolysé, VI.

A ce stade de la préparation, l'expérience montre que la dione insaturée, VI, obtenue d'emblée sous la forme *anti-trans*, F 117°, $[\alpha]_D + 43°$ ($c = 1$ %, méthanol), et soumise dans nos précédents essais à l'hydrogénation catalytique puis à la cyclisation acide pour accéder aux 19-nor stéroïdes, se prête directement à une cyclisation alcaline en benzoate de 17 $\beta$-hydroxy 3-oxo estra 4.9-diène, VII.

On chauffe la substance à 100°, pendant quelques minutes dans 10 vol de toluène en présence de *ter*-amylate de sodium. Après les traitements d'usage, on cristallise en éther isopropylique. F 156°, $[\alpha]_D - 105°$ ($c = 0{,}5$ %, méthanol); $\lambda_{max} = 230$ m$\mu$ ($\varepsilon = 19\,080$) et 302 m$\mu$ ($\varepsilon = 20\,790$) en éthanol.

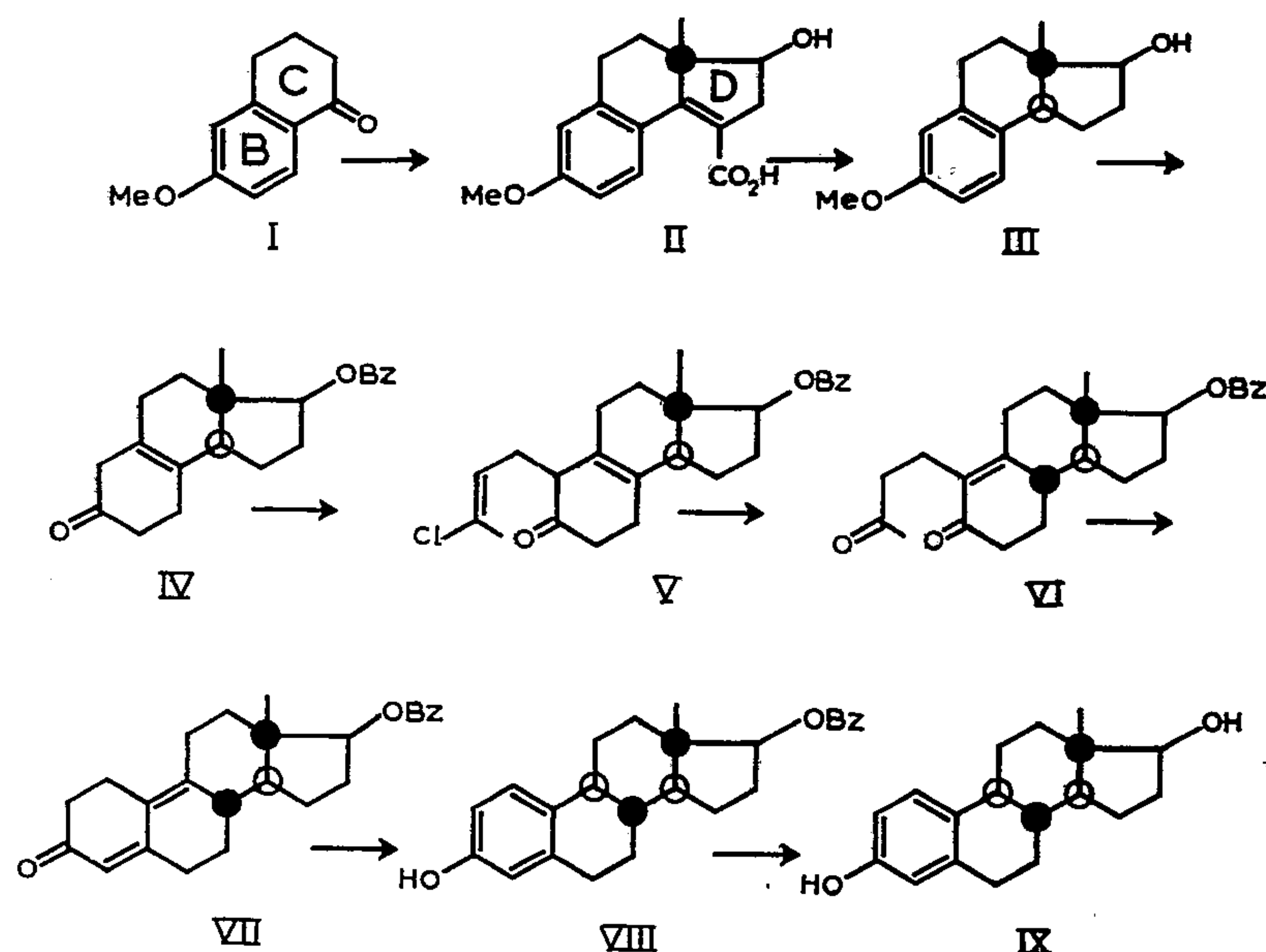
2. L'isomérisation du céto-diène, VII, laisse aussitôt entrevoir la formation de l'estradiol par basculage de la double liaison 9-10 en 10-1.

On chauffe au reflux, pendant 5 h, la substance dans un large excès d'éthanol, en présence de charbon palladié à 10 %. Après distillation, on cristallise en éther isopropylique.

Le 17-benzoate d'estradiol est solvaté par une molécule de solvant, F 90°, inchangé par mélange avec un échantillon de comparaison. $[\alpha]_D + 61°$ ($c = 0{,}4$ %, éthanol); $\lambda_{max} = 229$ m$\mu$ ($\varepsilon = 21\,300$) et 281 m$\mu$ ($\varepsilon = 2\,740$) en éthanol. Le spectre infrarouge en sulfure de carbone se confond avec celui du benzoate en 17 de l'estradiol provenant d'une autre source et lui-même identique à l'hormone physiologique.

Il s'avère ainsi, comme prévu, que le stéroïde diénique VII se réarrange facilement en un ester benzoïque qui n'est autre que celui de l'hormone folliculinique naturelle. Ce mode spécial fournit directement le 17-benzoate d'estradiol sous la forme optiquement active, exempte de tout diastéréoisomère artificiel. C'est ce que démontrent les critères physicochimiques et spectrographiques précisés ci-dessus, notamment le pouvoir rotatoire, pratiquement le même que celui de l'échantillon de référence, $[\alpha]_D + 63°$.

Après saponification, l'identité de l'estradiol de cette origine, IX, avec l'hormone naturelle se trouve corroborée par le test quantitatif d'activité physiologique.




*En conclusion*, et indépendamment du fait qu'elle procure un large moyen d'accéder à de nouveaux analogues, cette élaboration sélective de l'estradiol n'est pas sans identifier aussi l'ensemble des configurations stériques intermédiaires avec celle des stéroïdes naturels.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) L. Velluz, G. Nomine, J. Mathieu, E. Toromanoff, D. Bertin, J. Tessier et A. Pierdet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1084.

(2) L. Velluz, G. Nomine, J. Mathieu, E. Toromanoff, D. Bertin, R. Bucourt et J. Tessier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1293.

(3) G. Anner et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 2173.

(4) W. S. Johnson, D. K. Banerjee, W. P. Schneider, C. D. Gutsche, W. E. Shelberg et L. J. Chinn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2832; W. S. Johnson, R. G. Christiansen et R. E. Ireland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1995; J. E. Cole Jr, W. S. Johnson, P. A. Robins et J. Walker, *Proc. Chem. Soc.*, 1958, p. 114.

(5) W. S. Johnson, J. W. Petersen et C. D. Gutsche, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2942.

(6) D. K. Banerjee, S. Chatterjee, C. N. Pillai et W. V. Bhatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3769.

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la présence de composés réducteurs dans les mucilages thermocoagulables d'une huile de lin d'extraction.* Note (*) de MM. **Jean Petit** et **Roger Béral** †, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les mucilages précipités uniquement par élévation de température dans une huile de lin extraite des tourteaux à l'hexane donnent à l'hydrolyse des corps réducteurs. La présence de ces corps est une très forte présomption pour attribuer la floculation observée à la destruction de cénapses polyholosidiques liposolubles, beaucoup plus qu'à la présence des phosphoaminolipides simples qui ne produisent pas ce phénomène.

Il est bien connu que certaines variétés d'huile de lin présentent la particularité, lorsqu'elles sont portées à une température de 270-300°, de laisser apparaître un coagulat dans toute leur masse, en même temps que leur couleur devient subitement moins intense.

Ce coagulat, pondéralement très faible, désigné sous le vocable : mucilages, est cependant suffisant pour gêner considérablement les usages ultérieurs faisant intervenir une telle huile : coloration indésirable lors de la polymérisation thermique, défauts de siccativité des huiles crues, difficultés de glycérolyse dans la réalisation des résines alkydes, etc.

Il est d'usage de considérer ces mucilages contenus dans les huiles comme étant normalement constitués de phosphoaminolipides et d'acides phosphatidiques, par suite de la teneur élevée en phosphore et en azote des huiles d'extraction par rapport à celle des huiles de pression à froid.

Deux observations ne sont cependant pas en accord avec une telle conception. D'une part, les mucilages de la graine de lin sont bien définis : composés d'hémicelluloses, ils fournissent à l'hydrolyse du glucose et de l'acide galacturonique et sont insolubles dans les huiles.

D'autre part, des phosphoaminolipides, tels que des lécithines ou des céphalines d'origines diverses, introduits volontairement dans une huile de lin n'en contenant plus après raffinage, ne donnent lieu à aucune floculation par chauffage de l'huile, mais provoquent l'apparition d'une coloration brunâtre, variable avec la concentration.

Les difficultés d'obtention de tels mucilages thermiques ont été levées en opérant d'une manière semi-industrielle en maintenant à 290° pendant 3 mn une huile extraite à l'hexane par passage dans un tube en acier inoxydable porté à cette température. L'huile refroidie a été émulsionnée avec de l'eau et centrifugée. Les pâtes ainsi obtenues ont été ensuite traitées en laboratoire de la manière suivante :

*a.* séparation de l'eau par entraînement au toluène;

*b.* filtration sur verre fritté n° 2 pour éliminer les impuretés grossières;

*c.* centrifugation.

Cette dernière opération a été répétée en renouvelant la solution surnageante par du benzène jusqu'à ce qu'il ne dissolve plus rien.

Le résidu séché sous vide au bain-marie se présente sous forme d'une poudre grisâtre qui est soumise à l'hydrolyse par ébullition avec de l'acide chlorhydrique 2N pendant 10 mn.

Cette opération amène, d'une part, la formation d'un produit huileux, soluble dans le benzène et dans une solution aqueuse de carbonate de sodium, d'autre part, une solution aqueuse chlorhydrique sur laquelle ont été faits les essais de pouvoir réducteur.

Ce pouvoir réducteur a été mis en évidence qualitativement par les réactions classiques du nitrate d'argent ammoniacal, de la liqueur de Fehling et par la formation de 2.4-dinitrophénylhydrazones. Ces trois réactions sont fortement positives.

Par ailleurs, la recherche de l'azote et du phosphore sur la solution aqueuse donne lieu à des réactions massives.

Ces résultats analytiques montrent, d'une part que les constituants classiques des phosphoaminolipides se retrouvent dans les mucilages thermocoagulables des huiles de lin d'extraction, mais qu'il existe, en plus dans cette fraction insoluble, des constituants dont l'hydrolyse amène la formation de corps réducteurs hydrosolubles.

Sans pousser plus loin l'identification, il est logique d'attribuer ce pouvoir réducteur à des composés osidiques provenant de molécules plus complexes engagées sous forme de cénapses liposolubles.

La dénaturation de ces dernières sous l'influence de la température amenant la libération de polyholosides insolubles dans les huiles serait responsable de la floculation observée, qui ne peut être mise en évidence si l'on utilise des phosphoaminolipides simples en solution dans l'huile.

Ces huiles contiennent également des cénapses renfermant des caroténoïdes : après plusieurs passages sur alumine jusqu'à ce qu'aucune matière colorante ne reste adsorbée, l'huile résultante chauffée à 280° abandonne de nouveau un anneau jaune très net en sommet de colonne.

(*) Séance du 15 février 1960.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Bellevue, Seine-et-Oise et Nourylande, Venette, Oise.*)

GÉOMORPHOLOGIE. — *Sédimentation au Quaternaire dans l'Est de la cuvette tchadienne (massifs du Ouaddai et de l'Ennedi. Plaines de piedmonts).* Note (*) de M. **Jean Pias**, présentée par M. Raoul Combes.

Les études pédologiques et géomorphologiques mettent en évidence dans les régions Est du Tchad la présence de quatre séries sédimentaires d'origine fluviatile ou fluviolacustre qui apparaissent comme l'homologue de celles que nous avons observées dans les bassins du Logone et Chari. Ces séries permettent de reconstituer l'histoire géologique récente de cette partie de la cuvette tchadienne.

Les quatre séries observées dans l'Est du Tchad sont, par ordre d'ancienneté :

1° *Série sableuse ancienne.* — Elle forme de grands ensembles homogènes dans les plaines de piedmonts et s'observe par taches accolées aux pointements dans l'intérieur des massifs. Cette série pourrait atteindre plusieurs dizaines de mètres et se superposerait à des sables rouges, des cuirasses ferrugineuses. Ces sables sont rouges clairs sur quelques mètres, blancs ou beiges en profondeur. Grossiers (60 % de sable supérieur à 0,2 mm) et quartzeux, ils sont anguleux de type fluviatile, les éléments éolisés sont peu nombreux. Ces sables forment dans les plaines de piedmonts, de petites dunes orientées Sud-Nord. Dunes fixées par une végétation arbustive ou graminéenne au Sud, dunes vives au Nord de l'isohyète 100 mm.

2° *Série argilo-sableuse à cailloutis. Reg.* — Elle occupe des surfaces planes importantes du Sud d'Abéché à Fada. Elle aurait pour homologue dans les bassins du Logone et Chari, la série argilo-sableuse à nodules calcaires. Peu épaisse, elle repose sur le socle qui affleure par endroits. Elle est recouverte par un abondant cailloutis quartzeux. Elle semble d'origine fluvio-lacustre.

3° *Série sableuse récente.* — Ce fluviatile occupe des surfaces restreintes situées entre les regs formant les plateaux et le cours des ouadis. Cette série est épaisse de un à plusieurs mètres. Les sables sont grossiers, quartzeux de type fluviatile, plus grossiers encore en profondeur. On y observe quelques quartz éolisés, des feldspaths.

4° *Série alluviale limono-argileuse à argilo-limoneuse récente à actuelle.* — Elle est la dernière manifestation de l'alluvionnement et occupe les bas-fonds, les terrasses des ouadis. La texture de ces sédiments est très variable.

* * *

L'histoire géologique de la mise en place de ces dernières sédimentations d'âge quaternaire ancien ou récent apparaît simple [1], [2].

La première série sableuse est ici le dépôt le plus ancien. Celle-ci, conséquence d'un premier pluvial, paraît s'être mise en place dans l'ancien fond d'un très grand lac ainsi que le montrent certains dépôts stratifiés. Ce lac s'étendait jusqu'aux massifs du Ouaddai et de l'Ennedi.

A la suite d'un changement climatique. ce lac régresse, se fragmente en lacs secondaires qui finissent par disparaître. Toute cette région est alors soumise à une action éolienne intense qui amène un premier remaniement de cette série, remaniement encore visible autour du lac actuel où il donne naissance à de grands alignements dunaires d'orientations Sud-Est-Nord-Ouest.

Un nouveau pluvial s'installe ensuite sur l'ensemble de la région tropicale Nord. Les pluies sont à l'origine de la création de lacs ou d'étendues marécageuses importantes dans les fosses de piedmonts (fosse nord d'Am Dam et de Mangalmé, fosse ouest de Biltine, fosse nord-ouest d'Arada, etc.). En effet, la série des sables anciens forme à cette époque un ensemble homogène et continu à l'Ouest des massifs qui empêche tout écoulement des eaux. Dans ces fosses vont se déposer des sédiments argileux, argilo-sableux. Dans un second stade les masses d'eau ainsi retenues finissent par créer des trouées dans les ensembles sableux de l'Ouest. Les fosses se vident et vont alimenter un second lac moins important que le premier. Un cordon sableux allant de l'Est de Koro-Toro au Nord de Massénya et long de 700 km marque encore à l'Est du Barh el Ghazal le rivage de l'ancien lac à cette époque au maximum du pluvial. La cote de ce cordon qui est l'homologue de celui décrit au Nord Cameroun entre Yagoua et Limani ([3]), ([4]) est de 310 à 320 m. La disparition des seuils sableux qui amena le déferlement des eaux des lacs de piedmont vers l'Ouest eut pour conséquence un abaissement du niveau de base et, par suite, une reprise de l'érosion. Celle-ci amène : dans l'intérieur des massifs, l'ablation de la série sableuse ancienne et celle des sols formés sur granites, granito-gneiss, grès, le dépôt d'arène transportée dans les vallées; dans les plaines de piedmonts, l'arasion ou l'ablation partielle ou totale de la série sableuse, le dépôt du cailloutis quartzeux sur les regs et celui de la série sableuse récente.

Le déferlement des eaux des lacs de piedmonts après le percement des seuils explique : les longs couloirs de sable qui prolongent chacun des ouadis vers l'Ouest en direction de l'ancien lac, la disparition partielle de la série sableuse ancienne dans certaines régions où celle-ci est fragmentée en multiples buttes témoins au milieu de dépressions non moins multiples. De cette époque date la mise en place du réseau hydrographique qu'on perçoit de nos jours.

Il semble s'être succédé ensuite une période sèche et un nouveau pluvial. La première se manifeste par une reprise de l'activité éolienne qui remanie dans les plaines de piedmonts la série sableuse ancienne plus ou moins arasée et donne le léger mamelonnement d'orientation Nord-Sud que nous percevons aujourd'hui. Dans l'intérieur des massifs, les vestiges de cette même série s'accolent aux pointements du socle. Le dernier pluvial qui précède la période actuelle se caractérise par le dépôt peu important de notre quatrième série alluviale limitée aux abords des ouadis. A cette

époque leurs eaux se frayent encore, mais difficilement, un passage en direction du Barh el Ghazal qui servait alors d'exutoire vers les Bas-Pays à l'actuel lac en crue.

De nos jours ces mêmes ouadis au débit intermittent ou nul suivant la latitude ont leur cours dans ce dernier fluviatile.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) J. Abadie et H. Franz, *Contributions à la connaissance de la stratigraphie et climatologie du Quaternaire dans le bassin Tchadien.*

(2) J. Tilho, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 643.

(3) J. Pias et E. Guichard, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 791.

(4) J. Pias, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 800.

GÉOPHYSIQUE. — *Étude des propriétés de transparence de la couche ionosphérique* Es *dite sporadique.* Note (*) de M. **Karl Rawer**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons pu montrer en 1939 [1] que l'optique physique d'une couche mince mais homogène n'admet qu'une gamme de transparence très restreinte qui se situerait à la limite de ce qui peut être observé. Plus tard Briggs [2] a étudié le cas de couches Es apparemment non transparentes c'est-à-dire pour lesquelles la transition représentée en fonction de la fréquence de sondage de l'écho Es à l'écho F est discontinue; il a pu montrer que même dans ce cas une mince gamme de réflexion partielle existe et il en a déduit l'épaisseur de la couche Es. Cette épaisseur n'est que de quelques kilomètres. Or sur les ionogrammes il est fréquent d'observer simultanément des échos en provenance des couches Es et F dans une gamme de fréquences qui est souvent assez large. Cette observation ne peut pas être expliquée à l'aide de la réflexion partielle s'effectuant sur une couche homogène, il en résulte que la couche est hétérogène et possède une structure nuageuse dans le plan horizontal. Nous avons donné un certain nombre de modèles possibles [3] concernant cette structure.

On décrit donc la couche sporadique par un stratum ionisé homogène dans lequel des « nuages » plus fortement ionisés sont présents. L'ionisation minimale (celle du stratum) correspond à une fréquence de plasma, $f_b$, tandis que l'ionisation maximale atteinte dans les nuages est équivalente à une autre fréquence de plasma, $f_t$. Si maintenant nous utilisons l'approximation de l'optique géométrique (effets de diffraction et de diffusion négligés) nous voyons que la couche ne peut pas être traversée par une onde de fréquence inférieure à $f_b$ et qu'elle doit être complètement transparente pour une fréquence supérieure à $f_t$. On doit s'attendre à obtenir simultanément passage et réflexion pour les ondes appartenant à la gamme de fréquences comprise entre $f_b$ et $f_t$. Donc $f_b$ est la fréquence d'apparition d'échos en provenance de couches supérieures, elle est appelée la « blanketing frequency ». $f_t$, par contre, est la fréquence pour laquelle l'écho en provenance de la couche Es disparaît, elle est appelée la « top frequency ». La gamme de réflexion partielle est donnée par $f_t - f_b$. La couche sera dite « *occultante* » si $f_t - f_b = 0$ soit $f_b/f_t = 1$ ; « *semi-transparente* » si $0 < f_b/f_t < 1$ et *transparente* si $f_b/f_t = 0$, c'est-à-dire s'il n'existe pas un stratum homogène. $f_b/f_t$ est le « *degré d'occultation* ».

Ces considérations ne s'appliquent qu'à un mode de propagation bien défini à savoir celui relatif au rayon ordinaire. Naguère la présence du rayon extraordinaire constituait assez souvent une difficulté majeure en ce qui concernait la détermination de $f_t$. Depuis l'Année de Géophysique Internationale (A. G. I.) suivant un accord seul le rayon ordinaire

TABLEAU I.

$\frac{f_b}{f_i}$ (*médiane*), *juin* 1958.

| Heure légale... | 00. | 02. | 04. | 06. | 08. | 10. | 12. | 14. | 16. | 18. | 20. | 22. | Latitude. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Thule | 0,92 | - | 0,76 | 0,65 | - | 0,84 | 0,92 | 0,98 | 0,97 | 0,93 | 0,94 | 0,96 | 77 | N |
| P. Barrow | 0,88 | 0,60 | 0,91 | 0,85 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 0,95 | 0,87 | 0,85 | 0,98 | 0,91 | 71 | |
| Narsarssuak | 0,67 | 0,85 | 0,88 | 0,87 | <0,61 | <0,54 | <0,67 | <0,62 | <0,83 | 0,81 | 0,70 | 0,73 | 61 | |
| Ft. Monmouth | 0,75 | 0,88 | 0,56 | 0,97 | 0,97 | 1,00 | 1,00 | 0,95 | 0,90 | 0,97 | 0,65 | 0,86 | 40 | |
| Washington | 0,53 | 0,79 | 0,56 | 0,81 | 0,95 | 0,97 | 0,93 | 1,00 | 0,91 | 0,72 | 0,91 | 0,90 | 39 | |
| San Francisco | 0,52 | <0,61 | <0,55 | 0,97 | 0,98 | 0,98 | 0,98 | 0,98 | 0,99 | 0,96 | 0,77 | 0,67 | 37 | |
| Gd. Bahama | 0,78 | 0,86 | <0,50 | 0,89 | 0,94 | 0,95 | 0,96 | 0,94 | 0,95 | 0,97 | 0,80 | 0,68 | 27 | |
| White Sands | <0,49 | 0,34 | <0,48 | 0,89 | 0,96 | 0,96 | 0,98 | 0,95 | 0,95 | 0,91 | 0,69 | 0,53 | 32 | |
| Puerto Rico | 0,70 | 0,80 | 0,90 | 0,85 | 0,95 | 0,98 | 1,00 | 0,96 | 0,91 | 0,96 | 0,75 | 0,86 | 19 | |
| Maui | 0,68 | 0,78 | 0,92 | 0,87 | 0,93 | 0,96 | 0,96 | 1,00 | 0,97 | 0,92 | 0,63 | 0,73 | 21 | |
| Panama | <0,57 | 0,55 | 0,40 | 0,43 | 0,61 | 0,74 | 0,84 | 0,89 | 0,91 | 0,64 | 0,69 | <0,61 | 9 | N |
| Chimbote | <0,28 | <0,38 | <0,28 | <0,27 | <0,45 | <0,44 | <0,46 | 0,45 | 0,43 | 0,40 | 0,41 | <0,36 | 9 | S |

TABLEAU II.

$\frac{f_b}{f_i}$ (*quart inférieur*), *juin* 1958.

| Heure légale... | 00. | 02. | 04. | 06. | 08. | 10. | 12. | 14. | 16. | 18. | 20. | 22. | Inclinaison. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Thule | 0,67 | - | 0,73 | 0,59 | - | 0,81 | 0,76 | 0,85 | 0,83 | 0,91 | 0,81 | 0,86 | 85,5 | N |
| P. Barrow | 0,53 | 0,47 | 0,70 | <0,73 | - | - | - | - | - | - | <0,85 | 0,75 | 81 | |
| Narsarssuak | 0,44 | 0,63 | 0,74 | 0,66 | <0,50 | <0,44 | <0,50 | <0,46 | <0,55 | <0,55 | 0,65 | 0,49 | 77 | |
| Ft. Monmouth | 0,50 | 0,58 | <0,31 | 0,92 | 0,83 | 0,95 | 0,82 | 0,90 | <0,73 | 0,87 | 0,43 | 0,74 | 72 | |
| Washington | <0,37 | 0,47 | <0,35 | 0,51 | 0,80 | 0,94 | 0,85 | 0,95 | 0,87 | 0,53 | 0,73 | 0,60 | 71 | |
| San Francisco | 0,38 | <0,46 | <0,38 | 0,90 | 0,94 | 0,92 | 0,94 | 0,93 | 0,87 | 0,86 | 0,49 | <0,50 | 62 | |
| Gd. Bahama | 0,39 | 0,69 | <0,41 | 0,83 | 0,80 | 0,83 | 0,90 | 0,82 | 0,88 | 0,94 | 0,66 | <0,45 | 60 | |
| White Sands | <0,32 | <0,26 | <0,36 | 0,67 | 0,87 | 0,87 | 0,94 | 0,70 | 0,83 | 0,72 | <0,42 | <0,33 | 60 | |
| Puerto Rico | 0,47 | 0,49 | 0,70 | 0,53 | 0,81 | 0,87 | 0,96 | 0,70 | 0,80 | 0,81 | 0,59 | 0,83 | 51 | |
| Maui | 0,36 | 0,55 | 0,69 | <0,83 | 0,86 | 0,90 | 0,68 | 0,98 | 0,91 | 0,82 | 0,55 | 0,54 | 38 | |
| Panama | <0,24 | 0,47 | 0,34 | 0,39 | 0,45 | 0,66 | 0,70 | 0,80 | 0,80 | 0,50 | 0,56 | <0,56 | 37 | |
| Chimbote | <0,25 | <0,29 | <0,28 | <0,24 | <0,41 | <0,38 | 0,38 | 0,40 | 0,38 | 0,25 | <0,33 | <0,28 | 5 | N |

doit être considéré. Depuis 1957 nous pouvons donc calculer le « degré d'occultation » à l'aide des valeurs publiées par les stations ionosphériques.

Ceci a été fait pour chaque observation des mois de juin et décembre 1958 pour un assez grand nombre de stations. En raison de l'existence de la limite inférieure de la gamme de sondage on n'arrive pas à observer les très faibles valeurs de $f_b$ ou $f_t$. On a donc déterminé une valeur précise dans tous les cas où $f_b$ et $f_t$ possèdent une valeur numérique. Si $f_t$ seulement admet une valeur numérique $f_b$ étant inférieure à la limite mentionnée ci-dessus on détermine le rapport à l'aide de cette limite, ce qui donne pour le rapport une valeur limite supérieure.

Une partie de nos résultats est résumée par les tableaux I et II. Suivant les coordonnées inclinaison/heure légale le tableau I donne la valeur médiane mensuelle du « degré d'occultation ». C' est la valeur qui est atteinte ou dépassée dans 50 % des cas. Le tableau II dans les mêmes coordonnées donne le quart inférieur mensuel des mêmes observations, c'est-à-dire une valeur qui est atteinte ou dépassée dans 75 % des cas. On remarque ainsi qu'en fonction de la latitude il y a trois zones bien distinctes : une large zone de latitudes moyennes, la zone entourant l'équateur magnétique (faible inclinaison magnétique) et la zone aurorale.

Dans la première zone, de loin la plus large, le degré d'occultation a une médiane très élevé le jour, plus faible la nuit. Il apparaît ici que la couche Es de jour se distingue nettement de celle de nuit du point de vue statistique. Les valeurs élevées de jour qui sont de l'ordre de 0,9 confirment la conclusion que nous avons tirée antérieurement d'observations spéciales effectuées à Fribourg ([3]), à savoir que la couche Es est plus souvent occultante qu'on le croyait auparavant. En effet, on interprétait auparavant les ionogrammes sans distinguer les traces ordinaire et extraordinaire de Es; on enregistrait ainsi l'apparence d'une réflexion partielle dans les cas où le rayon extraordinaire était réfléchi sur la couche Es tandis que le rayon ordinaire était réfléchi sur F. Ce n'est que grâce à la nomenclature de l'A. G. I. (l'introduction de $fo$Es au lieu de $f$Es) que cette étude a pu être effectuée.

La zone équatoriale semble être assez mince en latitude, et centrée sur l'équateur magnétique. C'est dans cette zone que se produit de jour le type Es équatorial, se distinguant nettement par sa plus grande transparence. Toutefois même sur l'équateur magnétique l'occultation médiane est encore légèrement plus grande de jour que de nuit.

Par contre, en zone aurorale (Point Barrow) la présence de la couche Es est rare de jour. De nuit, le degré médian d'occultation est plutôt supérieur à celui des latitudes tempérées.

(*) Séance du 8 février 1960.
([1]) K. RAWER, *Ann. Physik*, 35, 1939, p. 385-416.
([2]) B. H. BRIGGS, *J. Atm. Terr. Phys.*, 1, 1951, p. 345-348.
([3]) K. RAWER, *Geofisica Pura e Applicata*, 32, 1955, p. 170-224.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Nouvelle méthode de prélèvement des particules solides dans la stratosphère.* Note (*) de MM. **René Challande** et **Benjamin David**, présentée par M. Francis Perrin.

Les auteurs décrivent une méthode qui permet de recueillir les particules solides microscopiques et submicroniques simultanément dans une même expérience, en utilisant les propriétés du champ électrique ionisé, dans les conditions imposées par l'air raréfié. L'appareil basé sur ce principe a fonctionné selon les prévisions des constructeurs au cours d'une ascension jusqu'à 15 000 m, le 12 janvier 1960.

La méthode habituelle de collection des poussières en très haute altitude, au cours d'ascensions de ballons-sondes, consiste à les recueillir sur un filtre de papier. Ce procédé, qui permet d'avoir une idée correcte de la radioactivité totale de l'aérosol, ne donne pas d'indication sur la dimension des porteurs. La méthode ci-dessous remédie à cet inconvénient.

L'appareil de précipitation est constitué essentiellement d'un tube à fil axial ionisant. Les particules chargées sont dirigées par le champ électrique vers les parois. La loi classique, valable pour les dimensions supérieures à 0,5 μ montre que les particules entraînées dans le tube par un courant d'air de vitesse constante, se déposent selon leur taille décroissante [1]. Nous avons recueilli ces particules sur un film cinématographique transparent convenablement traité pour qu'il reste conducteur à faible pression et basse température.

Les particules submicroniques se chargent plus lentement et se déposent suivant leur taille croissante [2]. Nous avons recueilli ces poussières sur des porte-objets de microscope électronique disposés régulièrement sur une génératrice du tube dans des alvéoles de 0,3 cm. Les dimensions du tube ont été calculées pour que la totalité des poussières introduites soit collectée (longueur, 40 cm; diamètre, 4 cm).

Le champ ionisant dépend du courant d'ionisation, lui-même fonction de la pression. La haute tension du fil doit être suffisante pour créer ce courant, mais doit être inférieure au potentiel de décharge disruptive. La haute tension est fixée (dans l'expérience à 1600 V). Elle n'est appliquée au fil que dans une zone comprise entre deux cotes d'altitude déterminées. Un baromètre métallique agissant par son aiguille sur un contact règle la mise sous tension du fil.

La haute tension est fournie par un oscillateur à transistors suivi d'un transformateur, elle est du type C. E. A., SP 1 (fab. Mesco); le débit est 200 μA.

Le bon fonctionnement de l'ensemble de l'appareil a été vérifié en caisson à vide avant envoi.

Le poids total de l'appareil est de 4 770 g. Il a été lâché à Trappes (Seine-et-Oise), le 12 janvier 1960 et après avoir atteint l'altitude 15 914 m il a été recueilli à 12 km au Sud-Ouest de Gien (Loiret).

La collection des poussières a été faite entre les altitudes extrêmes : 9 800 et 13 800 m, à la verticale d'une région située entre 40 et 55 km au Sud-Est de Trappes. Dans cette région, la base de la stratosphère était ce jour-là à 9 400 m.

La précipitation a duré, à la montée : 19 mn; et à la descente : 9 mn et le volume total d'air ainsi filtré, à raison de 64 l/mn, a été 1792 l.

La tranche étudiée contient des poussières amorphes, des cristaux individuels, et des amas de cristaux de dimension inférieure au micron. L'examen de la bande de collection des particules de dimensions supérieures à 0,5 μ a montré qu'il y avait ce jour-là, en moyenne, 350 particules de dimensions supérieures à 5 μ, par litre d'air.

Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus avec le même appareil en septembre 1959 à 3 620 m, au niveau du sol dans les Hautes-Alpes (Laboratoire de l'Aiguille du Midi), et où la concentration était $400 \pm 50$ particules supérieures à 5 μ par litre d'air (le 17 septembre : 466, le 18 septembre : 322, le 19 septembre : 345) et en automne 1958 au même endroit, par une autre méthode ([3]), où l'on trouvait 206 particules $> 5$ μ/l.

L'examen des particules submicroniques collectées sur les capsules lors du vol du 12 janvier 1960 est en cours.

(*) Séance du 8 février 1960.

([1]) R. Challande, *Journal des Recherches du C. N. R. S.*, 32, 1955, p. 306.

([2]) R. Challande, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 35.

([3]) R. Challande, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2233.

(*Laboratoires des Hautes Tensions C. N. R. S. Bellevue et des Constructions Électriques C. E. A. Saclay.*)

CYTOLOGIE. — *Mise en évidence au microscope électronique des chromosomes de la levure par une coloration spécifique.* Note de M. **Yoshio Yotsuyanagi**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

La fixation au permanganate révèle, dans le noyau de la levure, des structures semblables aux chromosomes. Une technique permettant d'augmenter le contraste de la chromatine a été mise au point en utilisant comme matériel de jeunes racines d'*Allium cepa*. L'application de cette technique à la levure confirme l'identification des structures en question.

Dans une Note précédente, nous avons signalé les structures qui apparaissent dans le noyau de la levure, *Saccharomyces cerevisiæ*, après la fixation au permanganate (1). Depuis lors, nous avons obtenu de nombreuses images plus nettes des mêmes structures et il était tentant de les identifier aux chromosomes. Cependant, malgré la similitude frappante de forme et de distribution, nous hésitions devant une telle interprétation, car ces structures montrent une opacité beaucoup plus faible que le cytoplasme et le reste du noyau (*fig.* 1, 2 et 7). Elles se présentent, en effet, comme les images négatives des chromosomes tels qu'ils apparaissent normalement, après fixation à l'acide osmique, dans les tissus d'organismes supérieurs.

Malheureusement, la fixation osmique ne donne pas de bons résultats chez la levure (1) et, d'autre part, nous n'avons que peu de données sur l'aspect général de la chromatine fixée au permanganate. Nous avons donc entrepris une expérience de contrôle en utilisant, comme matériel, de jeunes racines d'*Allium cepa*.

Le matériel a été fixé au permanganate pendant 45 mn à 1 h d'après la méthode de Luft (2). Après la déshydratation habituelle à l'alcool, les pièces ont été incluses, soit dans le méthacrylate, soit dans un mélange préparé par dissolution de quelques grammes de celloïdine dans 100 ml de méthacrylate.

Les coupes ultra-fines du matériel ainsi préparé montrent en effet, pour les chromosomes, une opacité plus faible que pour le cytoplasme et le

EXPLICATION DES FIGURES.

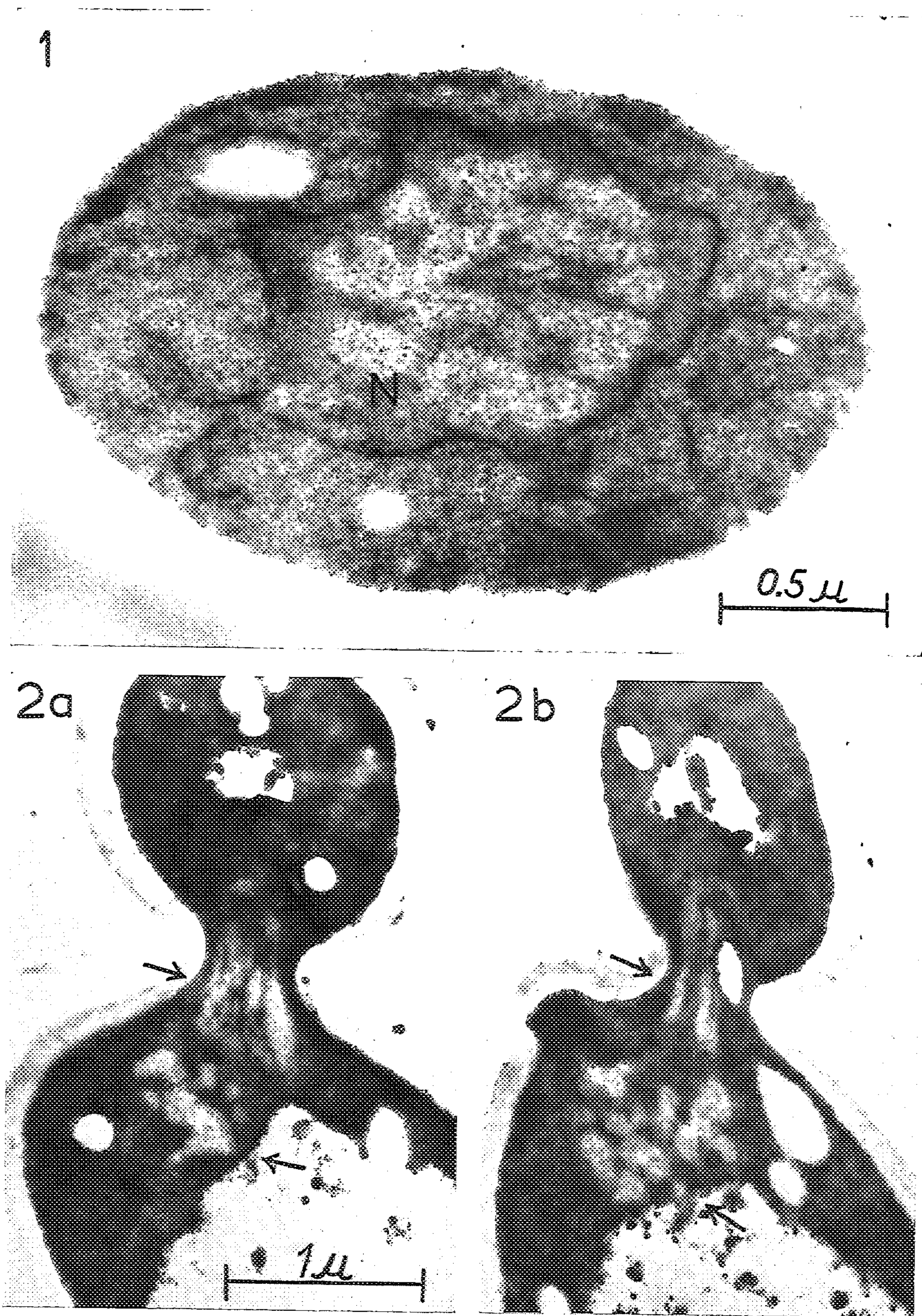
Fig. 1. — *Saccharomyces cerevisiæ.* Noyau (N). La distribution de la chromatine (parties claires) rappelle l'image de la prophase. Comparer l'aspect de fond de la chromatine avec la figure 4 au même grossissement (G × 50 000). (Inclusion au Vestopal).

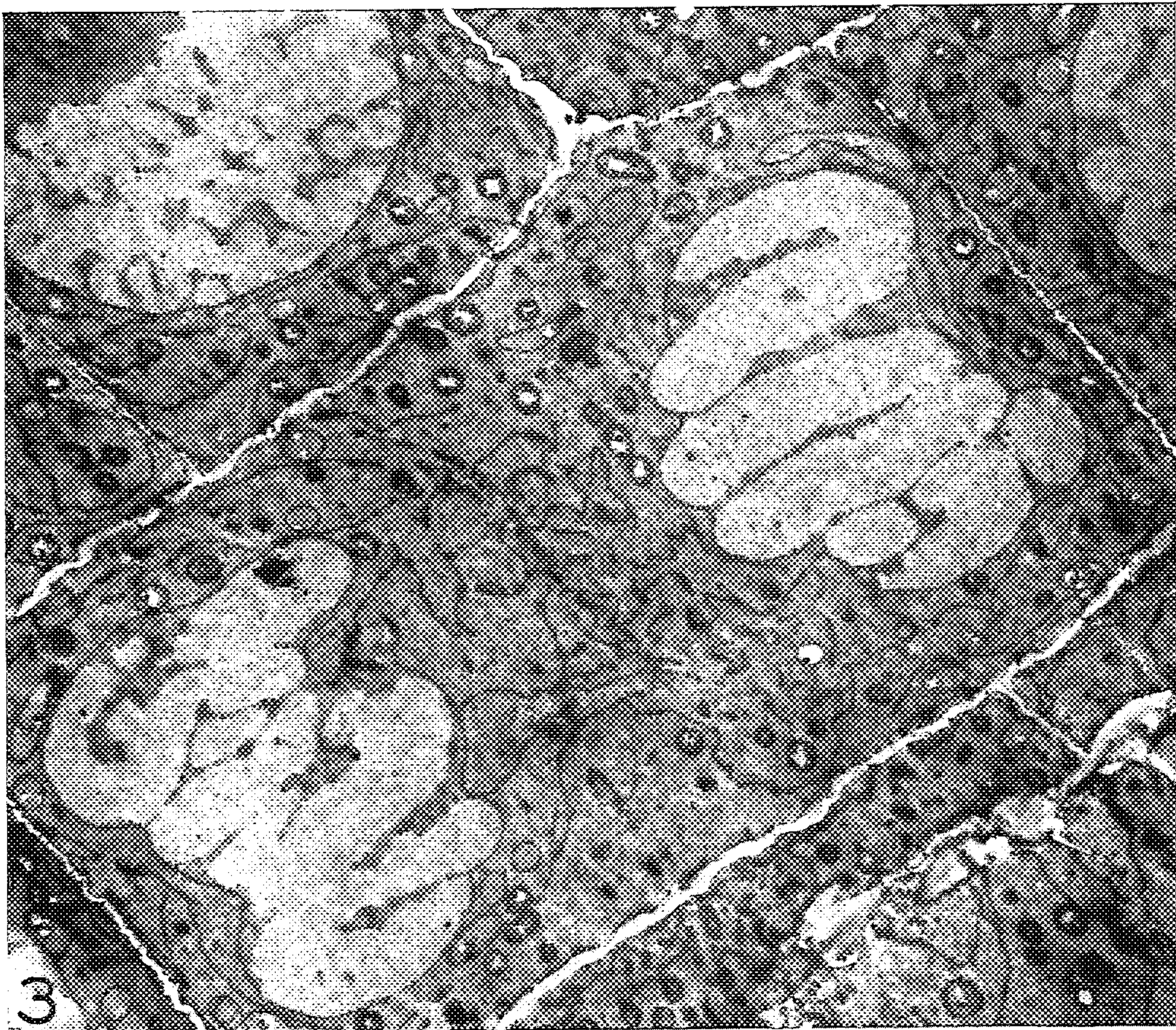
Fig. 2 *a* et 2 *b*. — *S. cerevisiæ.* Bourgeonnement et division nucléaire. Deux sections de la même cellule. Les flèches indiquent les deux masses chromosomiques qui viennent de se séparer (G × 30 000).

Fig. 3. — *Allium cepa.* Au milieu, une cellule en télophase. Remarquer un noyau prophasique en haut à gauche (G × 7 800).

Fig. 4. — *Allium cepa.* Une portion du noyau prophasique. Les parties claires représentent la chromatine. mn : membrane nucléaire. M : mitochondrie (G × 50 000).

PLANCHE I.




3

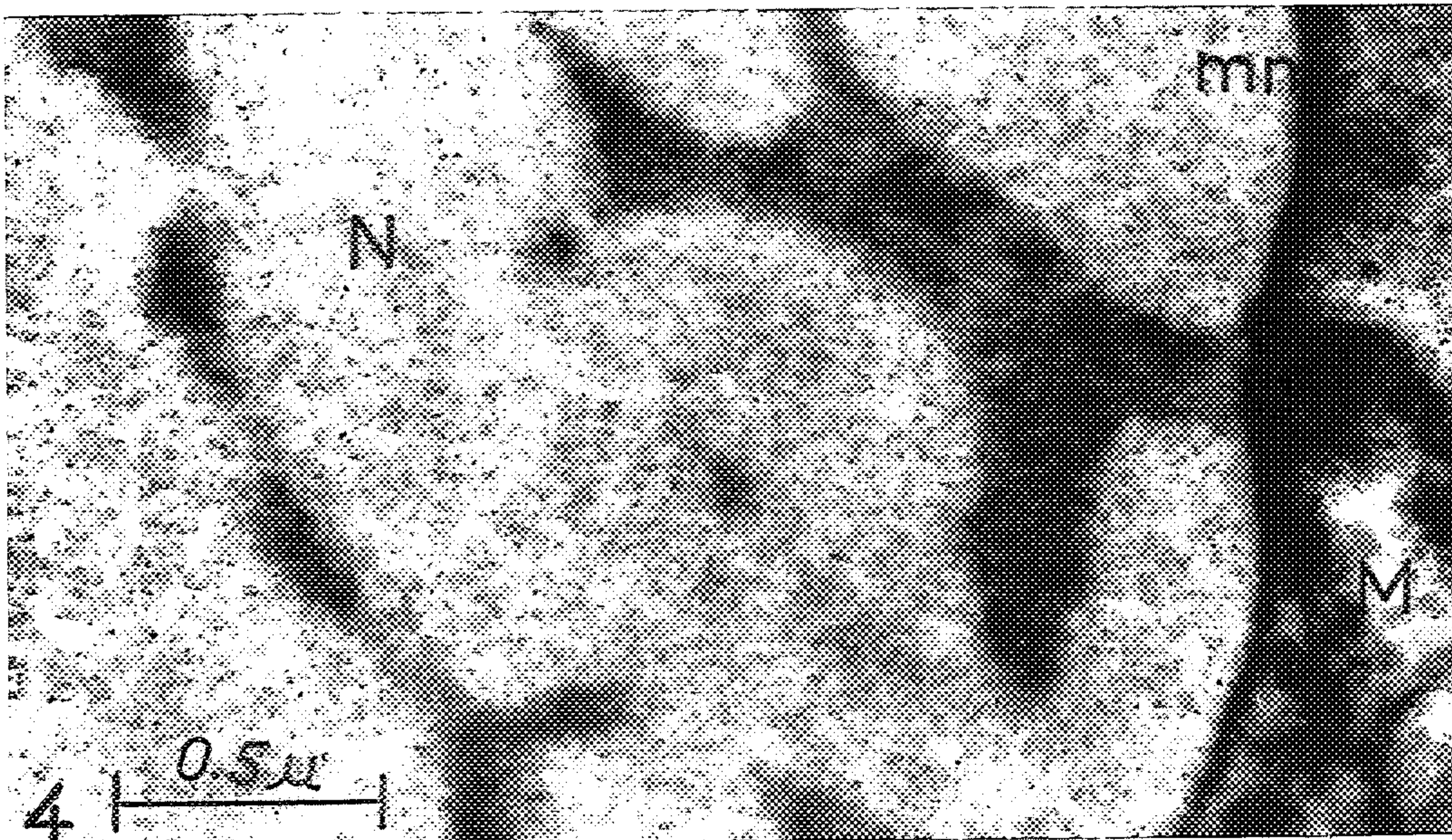
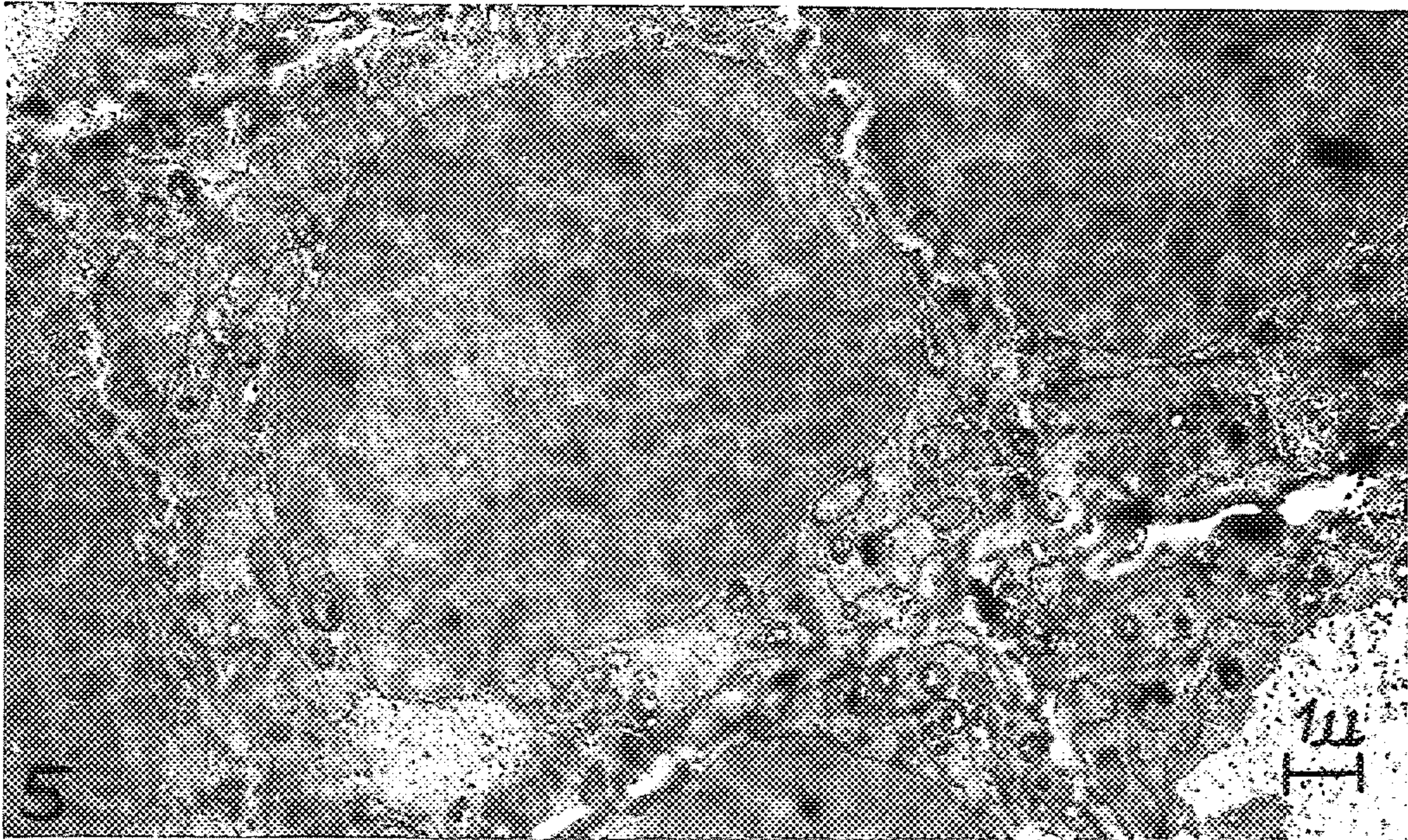

mn
N
M
4
0.5 μ

PLANCHE III.



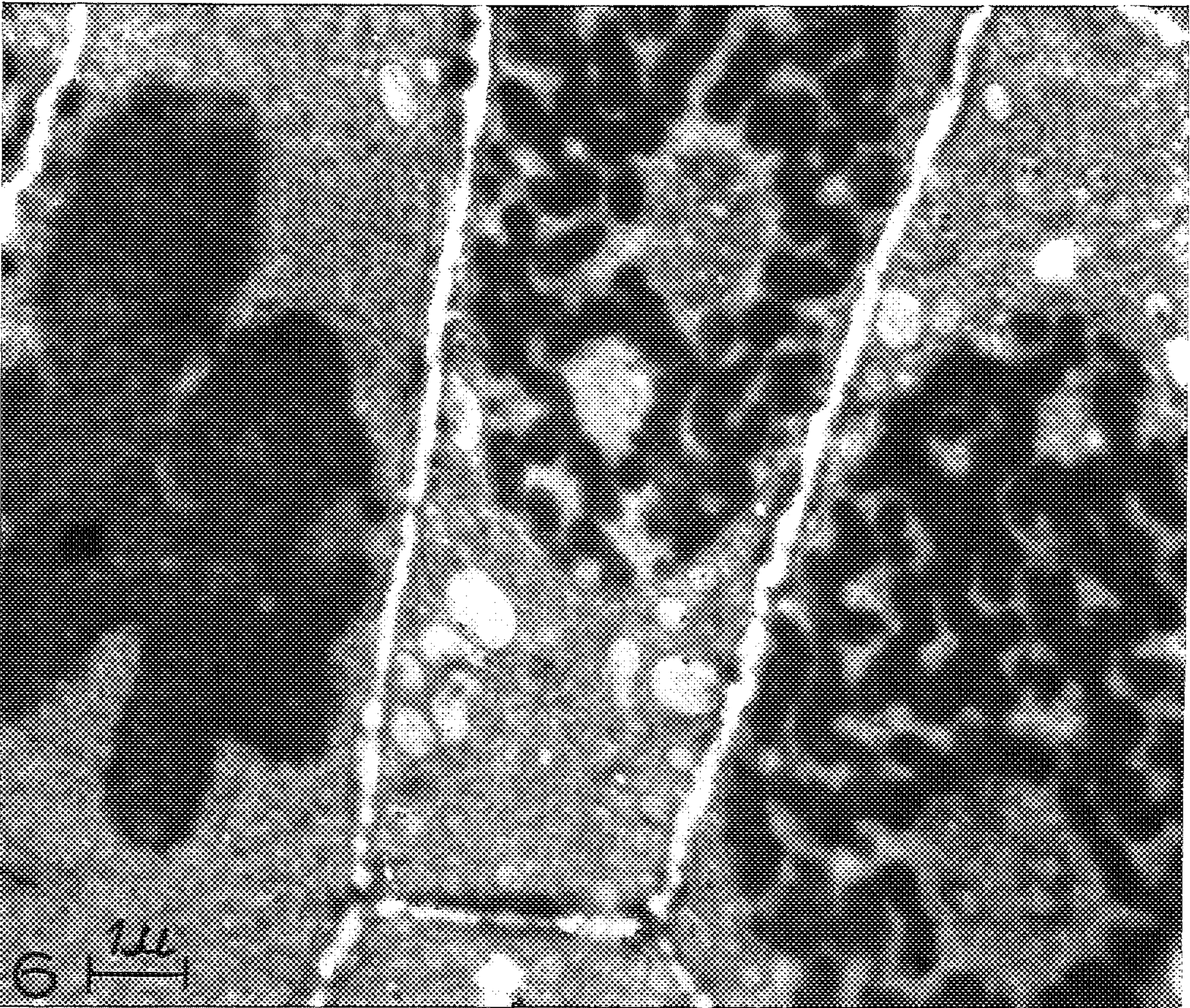
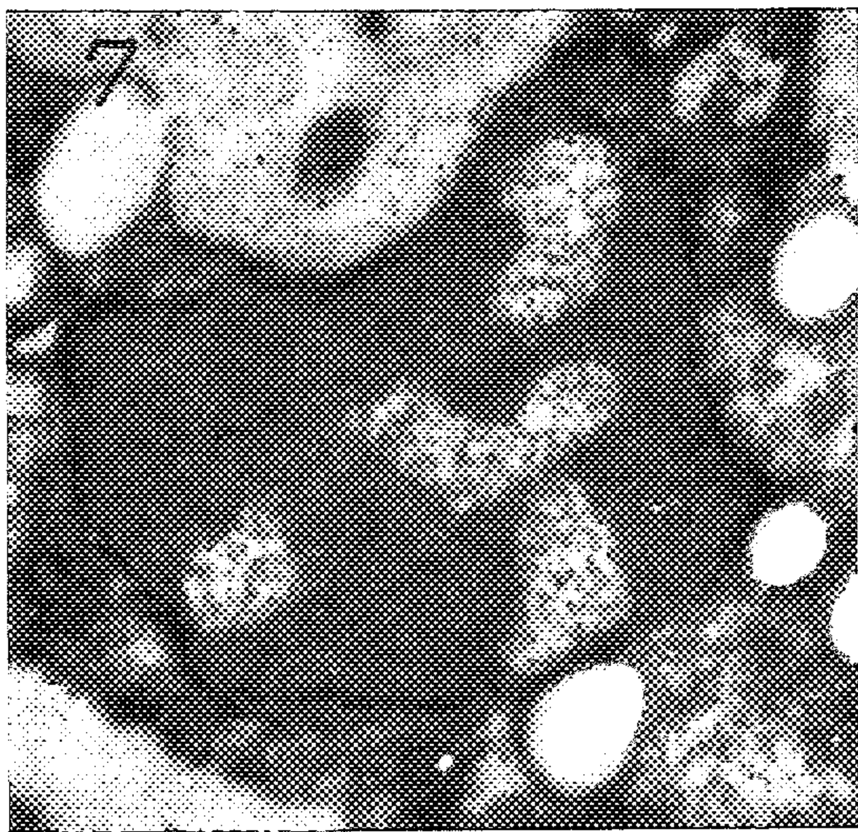
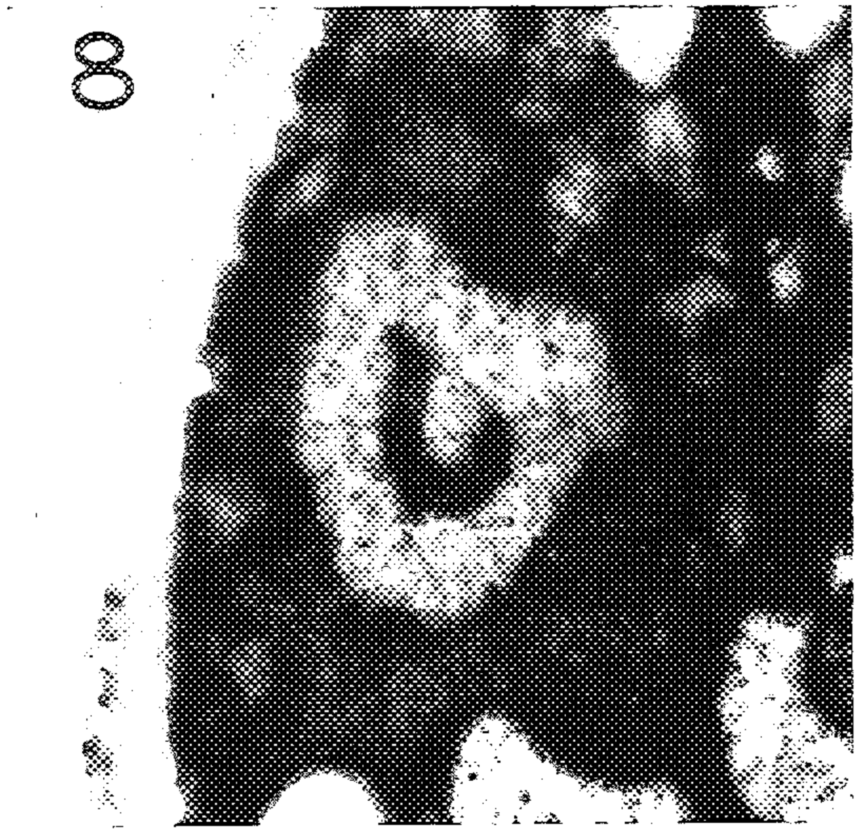
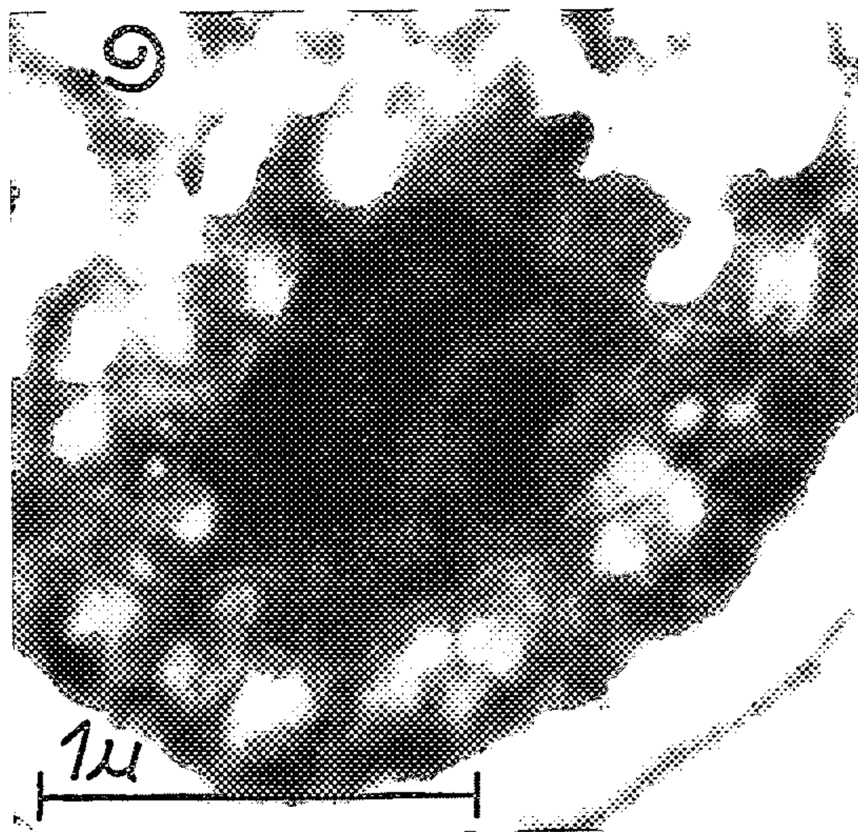
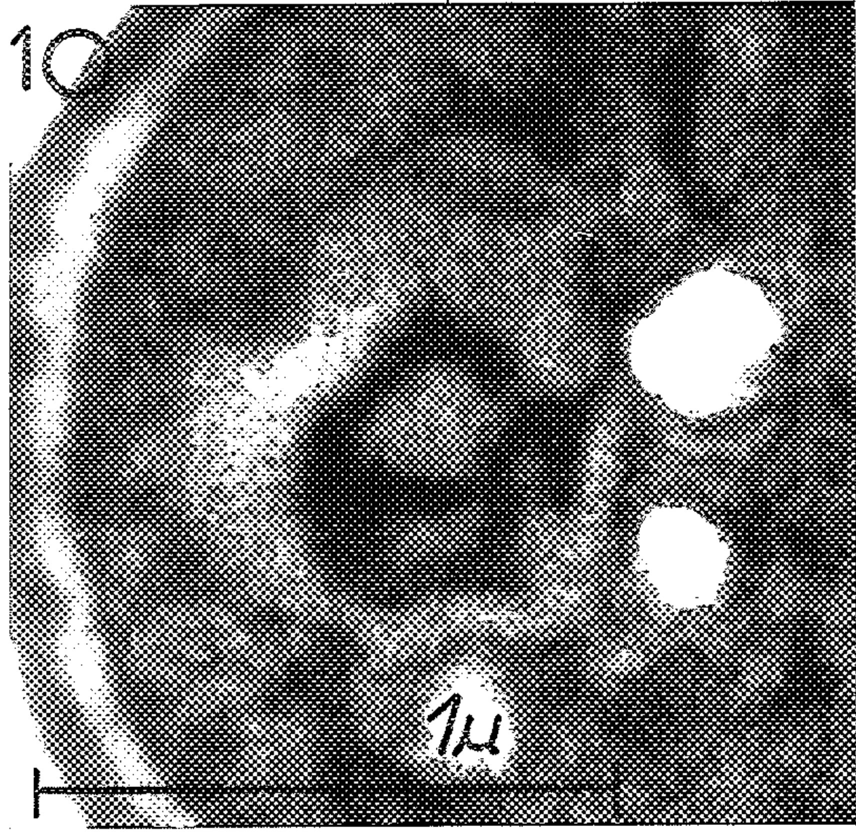



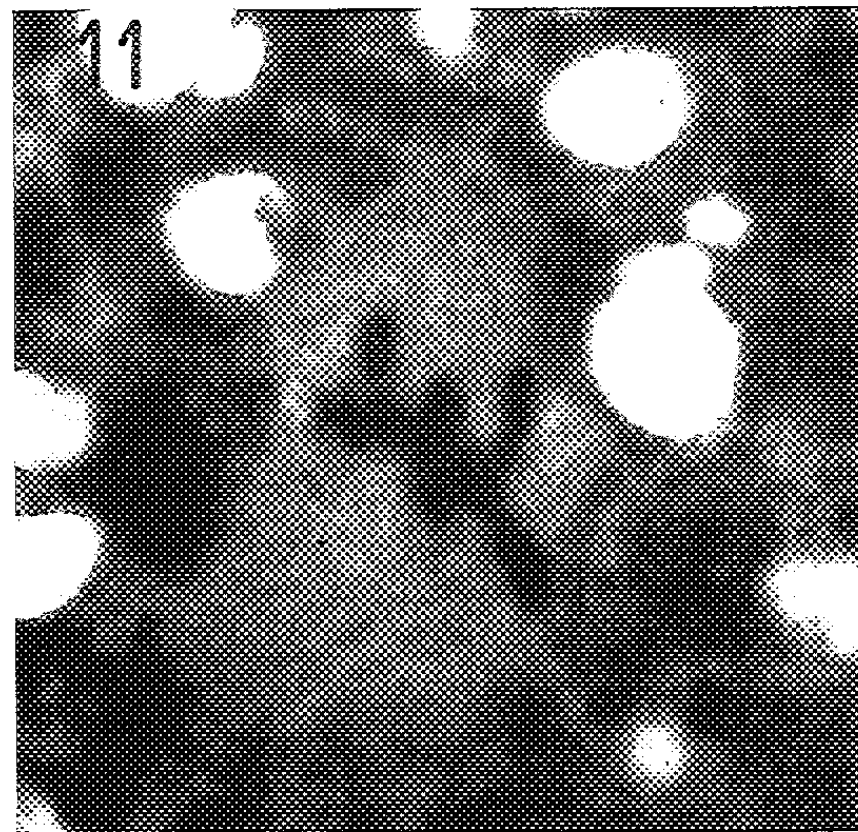
PLANCHE IV.



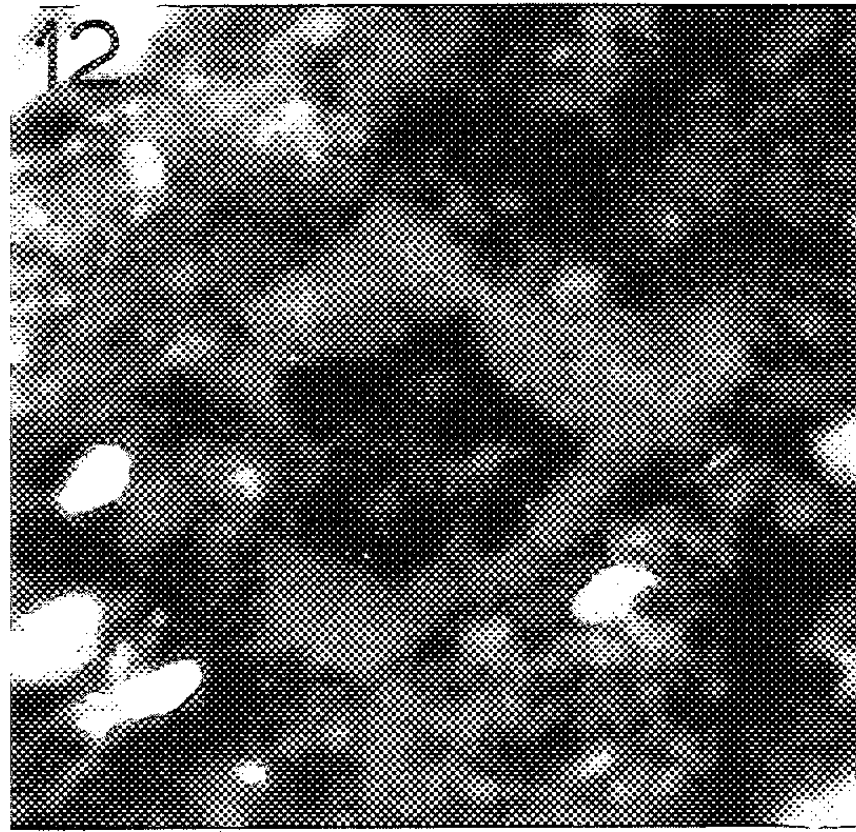



Fig. 5. — *Allium cepa*. Après le traitement à la ribonucléase. Remarquer l'inversion de contraste dans le noyau (G × 7 800).

Fig. 6. — *Allium cepa*. Après le traitement à la ribonucléase suivi de l'imprégnation à l'acétate d'uranyle. Le contraste entre la chromatine et les autres éléments est remarquablement renforcé (G × 11 000).

Fig. 7 et 8. — Noyau de *S. cerevisiæ* fixé au permanganate (G × 36 000).

Fig. 9, 10 et 11. — Même matériel, après le traitement ribonucléase-acétate d'uranyle (G × 36 000 excepté la figure 10 : G × 47 000).

Fig. 12. — Même matériel, après l'imprégnation au vert de méthyle (G × 47 000).

On reconnaît les chromosomes dans les figures 7 et 9. On peut se demander si la figure 11 ne représente pas le profil de la plaque équatoriale. Les figures 8, 10 et 12 montrent divers aspects du réseau chromatique.

reste du noyau (*fig.* 3 et 4). L'aspect de la structure de fond constituée de fibrilles fines est semblable chez les deux organismes (cf. *fig.* 1 et 4). Malgré l'apparence relativement vide, il y a lieu de croire que l'acide désoxyribonucléique (ADN) est bien conservé. On peut le démontrer, en microscopie ordinaire, par une coloration au Feulgen et au vert de méthyle appliquée aux coupes semi-fines du bloc au méthacrylate ou aux coupes du même matériel inclus dans la paraffine.

Nous avons cherché, d'autre part, un procédé de coloration applicable à la coupe ultra-fine et permettant d'augmenter le contraste de la chromatine. On traite la coupe ultra-fine par une solution de ribonucléase à 2 mg/ml, soit dans l'eau distillée, soit dans le tampon véronal-acétate pH 7,3, en laissant les coupes flotter à la surface de la solution enzymatique pendant 3 à 5 h à 37° C. On assiste alors à une augmentation nette de l'opacité au niveau de la chromatine, de telle sorte que celle-ci devient plus sombre que le reste du noyau (*fig.* 5). Un traitement ultérieur de la coupe par une solution d'acétate d'uranyle à 5 % accentue remarquablement ce contraste déjà acquis (*fig.* 6). Si cette opération est effectuée sans traitement enzymatique préalable, elle ne cause aucun renversement de contraste entre la chromatine et les autres éléments nucléaires et cytoplasmiques, mais simplement une imprégnation diffuse et non spécifique des différentes structures cellulaires.

On peut formuler l'hypothèse suivante pour expliquer le mécanisme de cette coloration : la ribonucléase, en tant que protéine basique, se combine d'abord non spécifiquement avec l'ADN aussi bien qu'avec l'acide ribonucléique (ARN) ([3]). Puis, l'enzyme exerçant son activité digestive spécifique sur l'ARN, l'ARN dépolymérisé et l'enzyme elle-même diffusent dans la solution d'incubation et dans l'eau de lavage, tandis que le complexe ADN-ribonucléase reste tel quel *in situ*. Il en résulte, au niveau de la chromatine, une forte accumulation de protéine (ribonucléase), suffisante pour donner une image opaque au microscope électronique. Il est évidemment permis de penser que d'autres substances de nature acide et non digestible par la ribonucléase pourraient réagir de la même façon que l'ADN. Mais, en ce qui concerne *Allium*, nous n'avons jamais observé une telle réaction ni dans le cytoplasme, ni dans la partie non chromatique du noyau. La coupe

ultra-fine est parfaitement perméable à la solution de ribonucléase. On peut le démontrer facilement en appliquant la coloration au vert de méthyle-pyronine à la coupe semi-fine du même bloc, traitée par la ribonucléase dans des conditions identiques, sans aucune opération préalable pour enlever le méthacrylate. En effet, le traitement enzymatique ainsi effectué fait disparaître complètement l'intense basophilie cytoplasmique et nucléolaire observée dans le témoin. Il va sans dire que la ribonucléase doit agir de la même façon dans la coupe ultra-fine dont l'épaisseur n'est que de l'ordre de quelques centaines d'angströms. Les résultats des expériences effectuées pour vérifier cette hypothèse ainsi que la pratique de cette coloration feront l'objet d'une publication ultérieure plus détaillée.

Cette technique a été appliquée aux coupes ultra-fines des levures fixées au permanganate. Les résultats sont parfaitement comparables à ceux que nous avons obtenus chez *Allium* (*fig.* 9, 10 et 11). On dispose donc, outre la ressemblance purement morphologique, d'un critère cytochimique pour l'identification des chromosomes de la levure. Dans certains cas, il est même possible d'imprégner ceux-ci avec le vert de méthyle (*fig.* 12), suivant les indications théoriques données précédemment ([4]).

Le noyau de la levure a déjà fait l'objet d'un grand nombre de travaux de microscopie ordinaire ([5]). Les chromosomes décrits par certains auteurs sont vraisemblablement identiques à ceux que la microscopie électronique a pu mettre en évidence avec beaucoup plus de netteté. Nous pouvons le constater en appliquant, après traitement à la ribonucléase, la coloration de Giemsa à la coupe semi-fine du même bloc utilisé pour la microscopie électronique.

Les données obtenues par nos techniques, sur la structure générale du noyau de la levure, sur le processus de la mitose et de la méiose ainsi que de la sporulation feront l'objet d'une publication ultérieure.

(1) Y. Yotsuyanagi, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 274.
(2) J. H. Luft, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 799.
(3) R. Thomas, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).
(4) R. C. Valentine, *Nature*, 181, 1958, p. 832.
(5) A. T. Ganesan, *Comptes rendus Lab. Carlsberg*, 31, 1959, p. 149.

(*Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise,
Institut de Biologie physico-chimique*, 13, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e
et *Service de Microscopie électronique
de l'Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Structure inframicroscopique du* Chromatoplasma *de quelques Cyanophycées.* Note (*) de M^lle **Marcelle Lefort**, présentée par M. Roger Heim.

Nous avons pu préciser que, chez diverses Cyanophycées, la zone corticale des cellules ou *chromatoplasma* est constituée d'un certain nombre de couches de lamelles fortement osmiophiles, de 40 Å d'épaisseur, toujours associées par paires et allongées le long de la membrane. En supposant que ces lamelles sont lipoprotéiques et le support de la chlorophylle A, le chromatoplasma des Cyanophycées présenterait une extrême analogie de structure et de fonction avec un chloroplaste sans cependant posséder de membrane plastidiale.

On admettait, voici encore peu d'années, pour les formes filamenteuses de Cyanophycées étudiées dans cette Note, et qui appartiennent toutes à l'ordre des Nostocales, que les cellules ou articles de ces algues se différenciaient en deux parties principales : le *chromatoplasma* et le *centroplasma.* Cette dernière zone, généralement incolore sur le vivant, est interprétée, le plus souvent, depuis Guilliermond (1926) ([1]), comme l'équivalent d'un noyau; sa signification demeure cependant controversée. La zone corticale verte ou *chromatoplasma* renfermerait le pigment chlorophyllien à l'état diffus. Avec l'avènement de la microscopie électronique, ces notions ont été reconsidérées. Calvin et Lynch en 1952 ([2]) séparent par centrifugation différentielle, chez *Synechococcus cedorum*, des éléments indépendants, discoïdes, de 2 200 Å de diamètre, considérés comme porteurs du pigment chlorophyllien que les auteurs assimilent aux grana des plantes supérieures. Il est encore actuellement difficile de comprendre à quoi correspondent ces éléments. Drews et Niklowitz ([3]) publient de 1956 à 1957 une série d'observations sur la structure fine de quelques Cyanophycées. Pour la première fois, il était possible de distinguer dans leurs images, l'existence d'un système lamellaire dans la zone pariétale des cellules. Les récentes améliorations des techniques de microscopie électronique permettent de mieux conserver les structures.

La figure 1 (*pl.* I) représente une coupe longitudinale dans un filament d'*Oscillatoria brevis*, fixé au tétroxide d'osmium et traité selon les méthodes habituelles de la cytologie électronique. On distingue nettement une membrane (*Me*), formée d'au moins trois parties : une zone externe diffuse, vraisemblablement mucilagineuse, et deux couches fines, très contrastées dont l'ensemble mesure environ 200 Å d'épaisseur. Cette membrane limite une zone pariétale lamellée, de 0,3 à 0,4 μ d'épaisseur (*L. Chr.*, *fig.* 1) correspondant au chromatoplasma et une zone centrale : le centroplasma (*C*, *fig.* 1), finement granuleuse et renfermant un certain nombre d'inclusions qui diffractent différemment les électrons (*Z*, *Gl.*, *fig.* 1). Le chromatoplasma est constitué, dans cette espèce, de cinq à six couches de membranes, associées par paires. allongées le long de la membrane cellulaire

et parallèles entre elles. L'épaisseur de chacune de ces lamelles très osmiophiles n'excède pas 30 à 40 Å tandis que l'écartement du couple est voisin de 100 Å. Dans les filaments de *Phormidium uncinatum* (*fig.* 2, *pl.* II), le chromatoplasma pariétal (*L. Chr.*) est, de même, composé de plusieurs couches de lamelles doubles. On peut compter de quinze à vingt feuillets parallèles, chacun d'eux ayant comme chez *Os. brevis*, une épaisseur de 170 à 200 Å. La période de répétition est d'environ 500 Å. Les doubles membranes constituant ces feuillets sont refermées sur elles-mêmes, sans liaison apparente entre les différentes couches. Dans les coupes obliques de *Ph. uncinatum* (*fig.* 4, *pl.* III), les feuillets lamellés sont particulièrement nets et paraissent, du moins à ce stade, indépendants de la membrane. La figure 3 (*pl.* II) représente une fraction du chromatoplasma d'une seconde espèce d'Oscillaire ([4]). Les lamelles sont encore associées par couple et leurs dimensions sont très voisines de celles trouvées pour *Ph. uncinatum* et *Os. brevis*. Si dans cette image, le chromatoplasma paraît occuper une position moins pariétale que dans les figures précédentes, c'est que la coupe doit être plus tangentielle qu'axiale. Il semble que si l'espacement entre les feuillets et leur nombre peuvent être variables avec les diverses espèces de Cyanophycées, l'épaisseur des doubles membranes (30 à 40 Å) et l'écartement du couple (100 Å environ) paraissent constants.

Fixé au permanganate de potassium, le système lamellaire du chromatoplasma est moins bien préservé (*fig.* 6, *pl.* IV) qu'après fixation osmique. Les lamelles sont souvent rompues mais les feuillets doubles restent très distincts (flèches, *fig.* 6) et conservent les dimensions que nous avons notées précédemment ([5]). Ces couples de lamelles toujours curieusement ondulées, se recourbent le long des parois transverses (*Cl. i.*, *fig.* 8, *pl.* IV et *fig.* 1). Elles semblent croître en longueur, en corrélation avec l'allongement de la cellule. Quand les cloisons se forment, les lamelles, sont étranglées (*fig.* 7, *pl.* IV), puis sont simplement rompues (*fig.* 8, *pl.* IV); leurs extrémités apparaissent resoudées en « doigt de gant » (flèches, *fig.* 8). On remarquera que dans aucune des espèces de Cyanophycées étudiées, le chromatoplasma n'est séparé du centroplasma par une membrane définie. On doit, dans l'espace, imaginer le chromatoplasma comme une série de feuillets concentriques continus ou discontinus occupant le plus souvent la zone pariétale des cellules.

Entre ces feuillets, on distingue une substance de fond granuleuse, généralement moins osmiophile que le corps central. Doit-on la comparer à la matrix des chloroplastes ou bien plutôt la considérer comme un cytoplasme dont le chromatoplasma n'est qu'une structure lamellaire différenciée ? Des travaux en cours permettront peut-être de choisir entre ces hypothèses. Par analogie avec ce que nous savons de la constitution des lamelles des chloroplastes chez les plantes supérieures, nous pouvons admettre que le chromatoplasma des Cyanophycées est constitué de lames lipoprotéiques auxquelles est liée la chlorophylle A. Sur les électro-

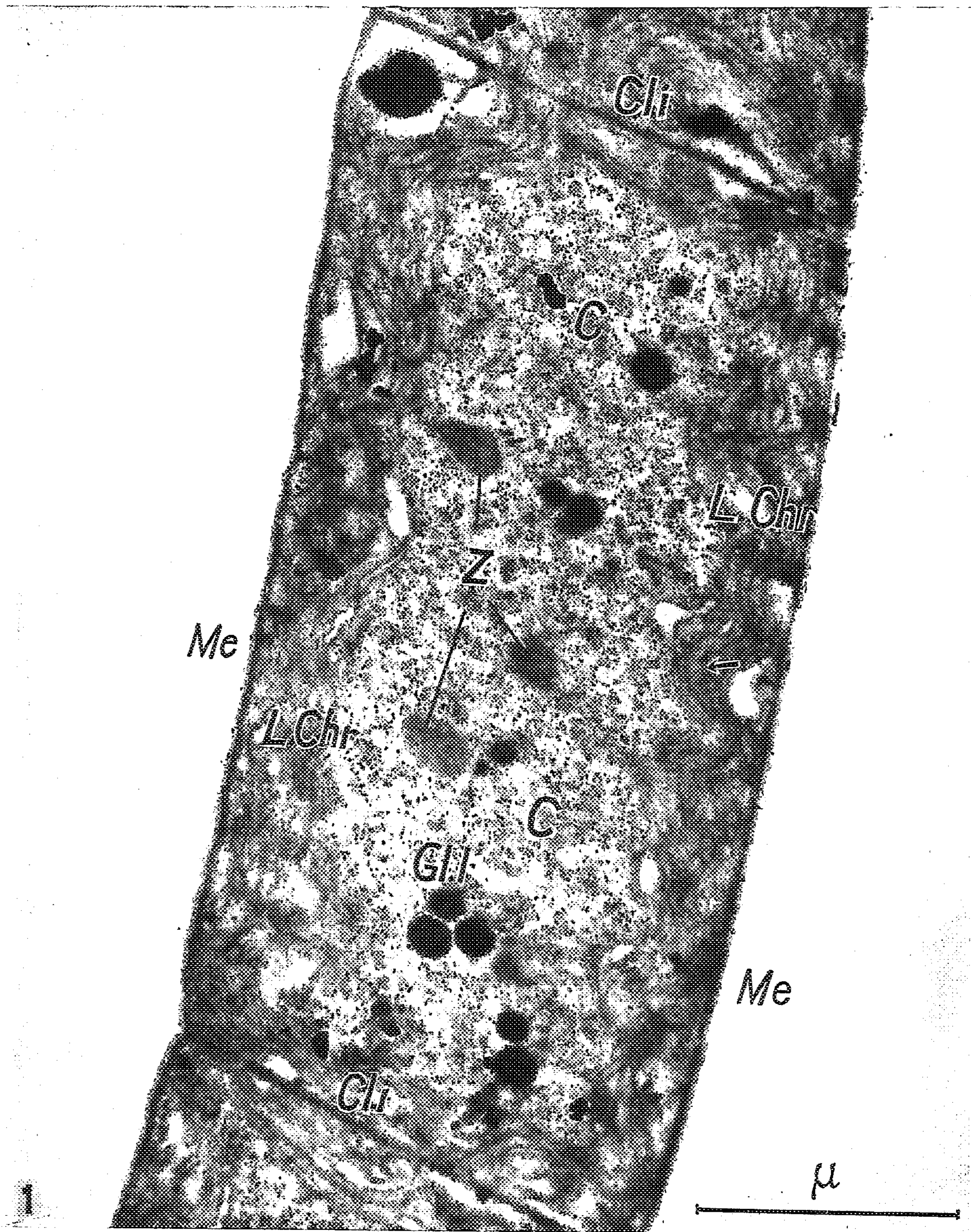
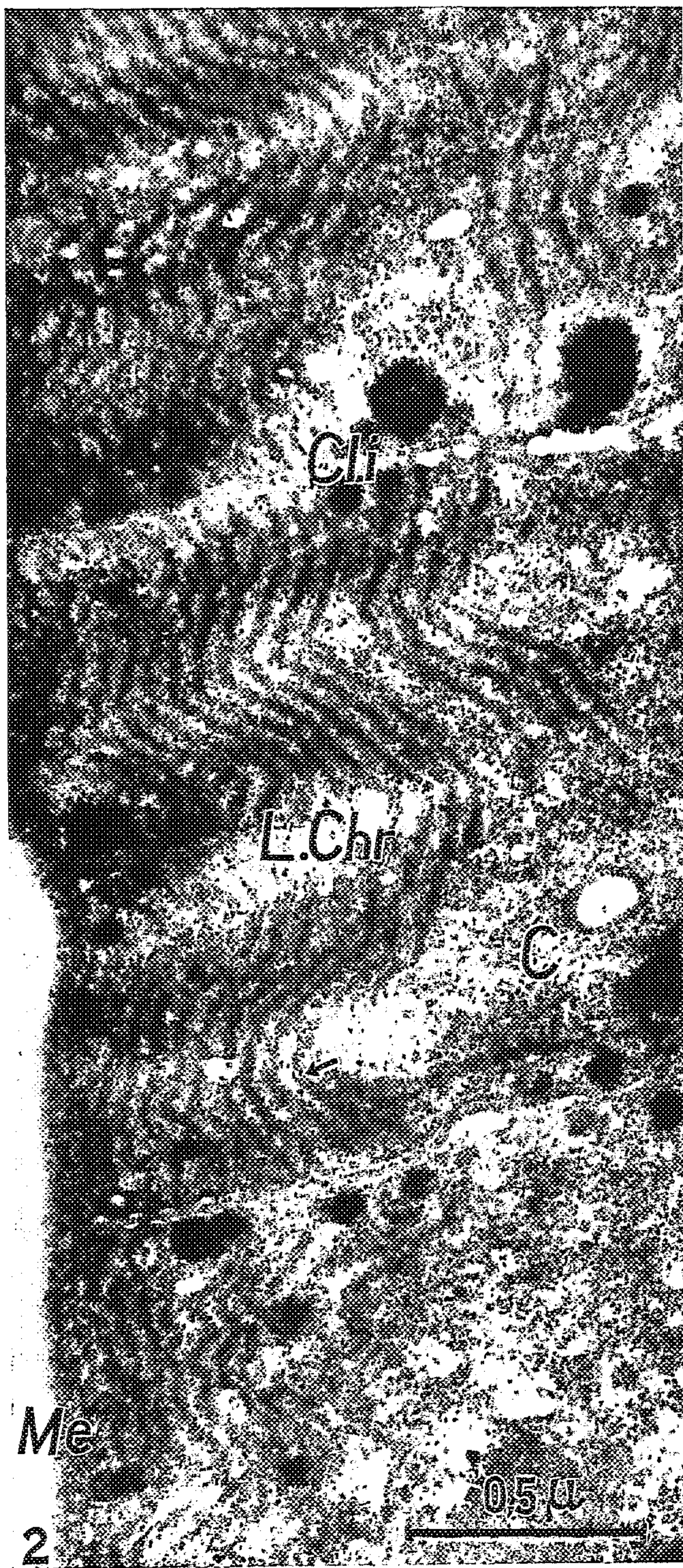



Fig. 1. — *Oscillatoria brevis* (G × 42 500). Coupe longitudinale. Cellule d'un filament limitée par deux cloisons transversales *Cl. i* et la membrane *Me*. La zone centrale *C*, est formée de granulations qui, par leur densité aux électrons après fixation osmique et leur dimension 150 Å sont comparables aux grains dits de Palade. *Z* et *Gl*, inclusions dont l'identification est encore imprécise. La zone pariétale est formée de couples de lamelles fines *L. Chr.*



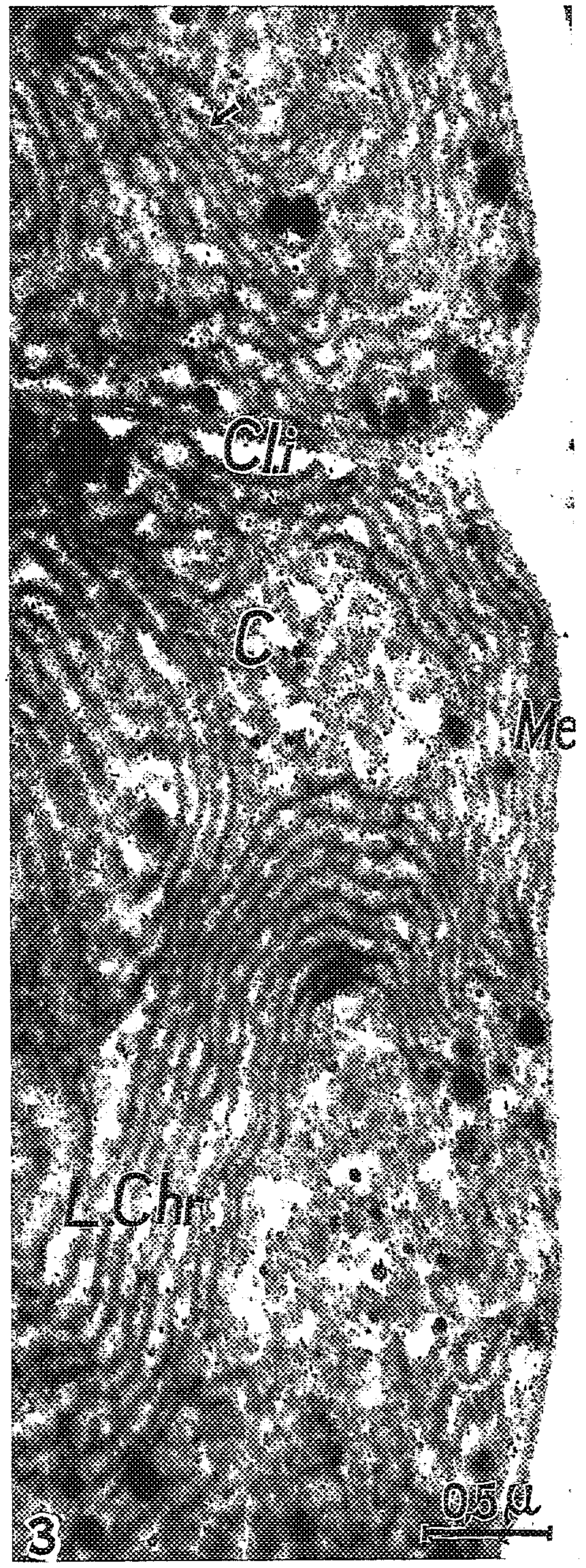




Fig. 2. — *Phormidium uncinatum* (G × 59 500). Coupe longitudinale. Le chromato plasma est composé d'une dizaine de couples de lamelles disposées parallèlement entre les deux cloisons intermédiaires *Cl. i.* En *C* on retrouve le centroplasma granuleux.

Fig. 3. — *Oscillatoria sp.* (G × 33 000). Coupe longitudinale. On distingue le chroma toplasma lamellé en *L. Chr.*; la flèche indique un feuillet où les deux lamelles du couple sont bien visibles.

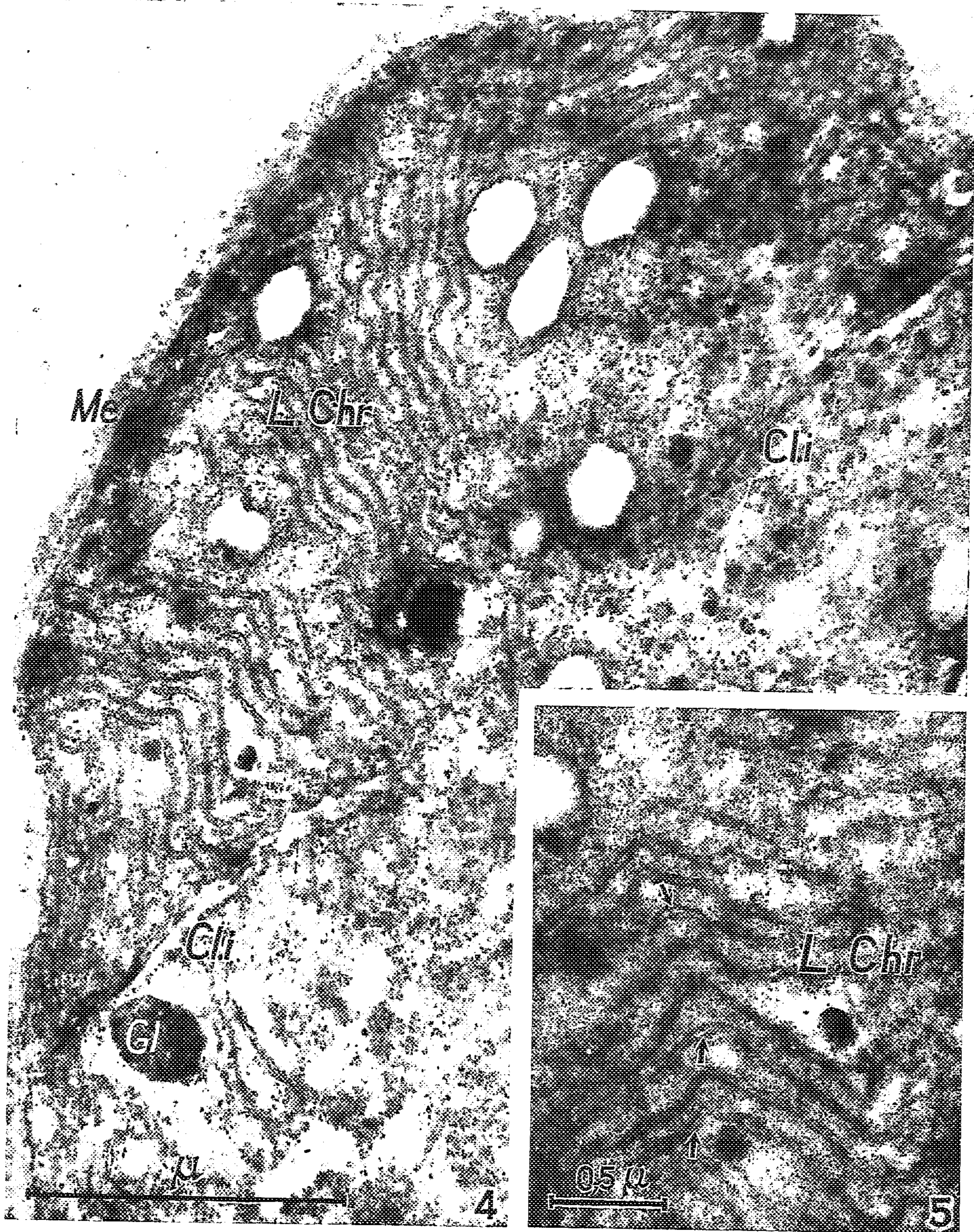
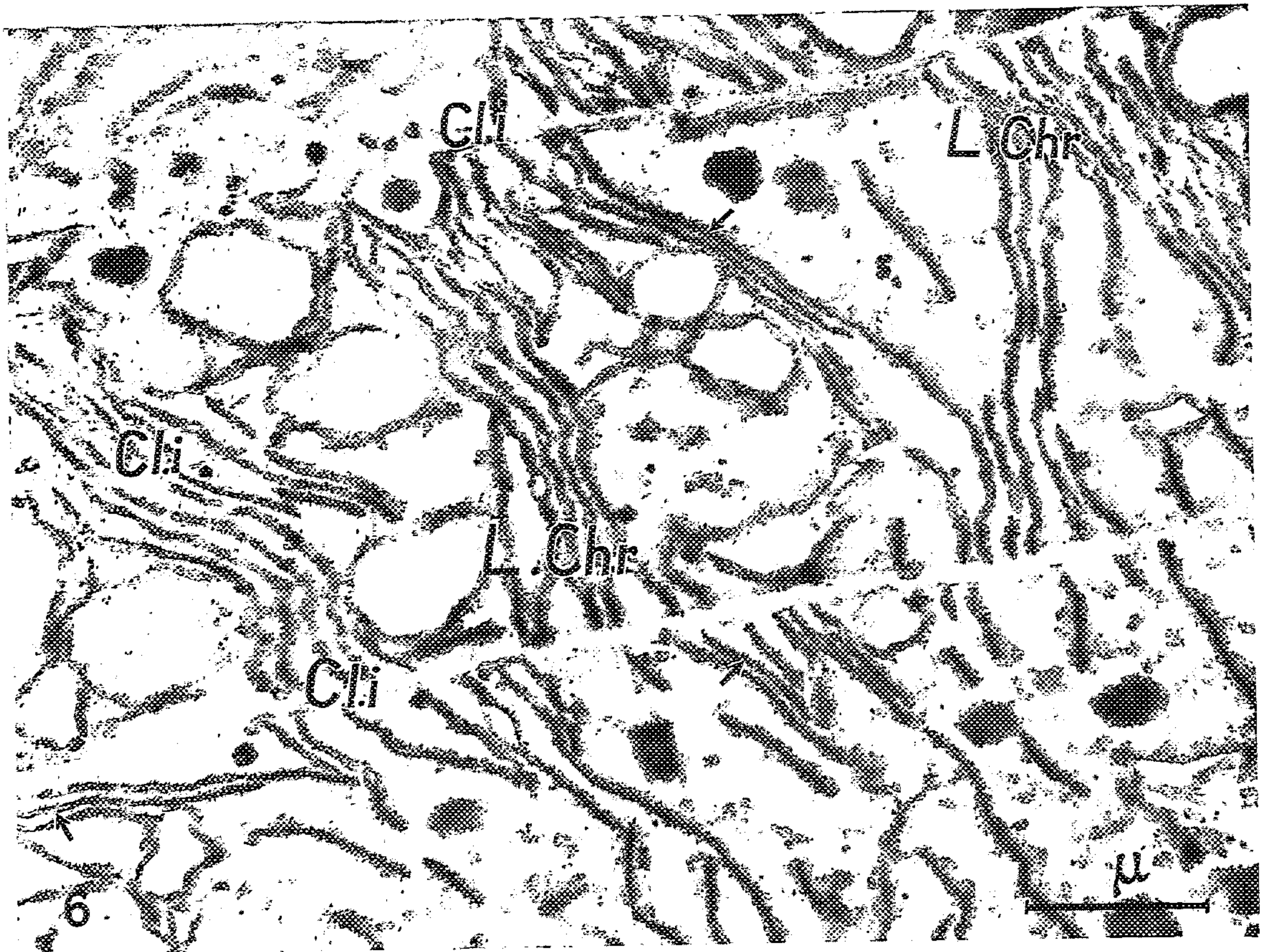



Fig. 4. — *Phormidium uncinatum* (G × 51 000). Coupe oblique. Entre la membrane *Me* et les deux parties de la cloison transversale inachevée, les couples de lamelles osmiophiles constituent le chromatoplasma *L. Chr.*

Fig. 5. — *Phormidium uncinatum* (G × 85 000). A plus fort grossissement, portion du chromatoplasma permettant de distinguer, au niveau des flèches, la structure double ou hétérogène de chaque lamelle.



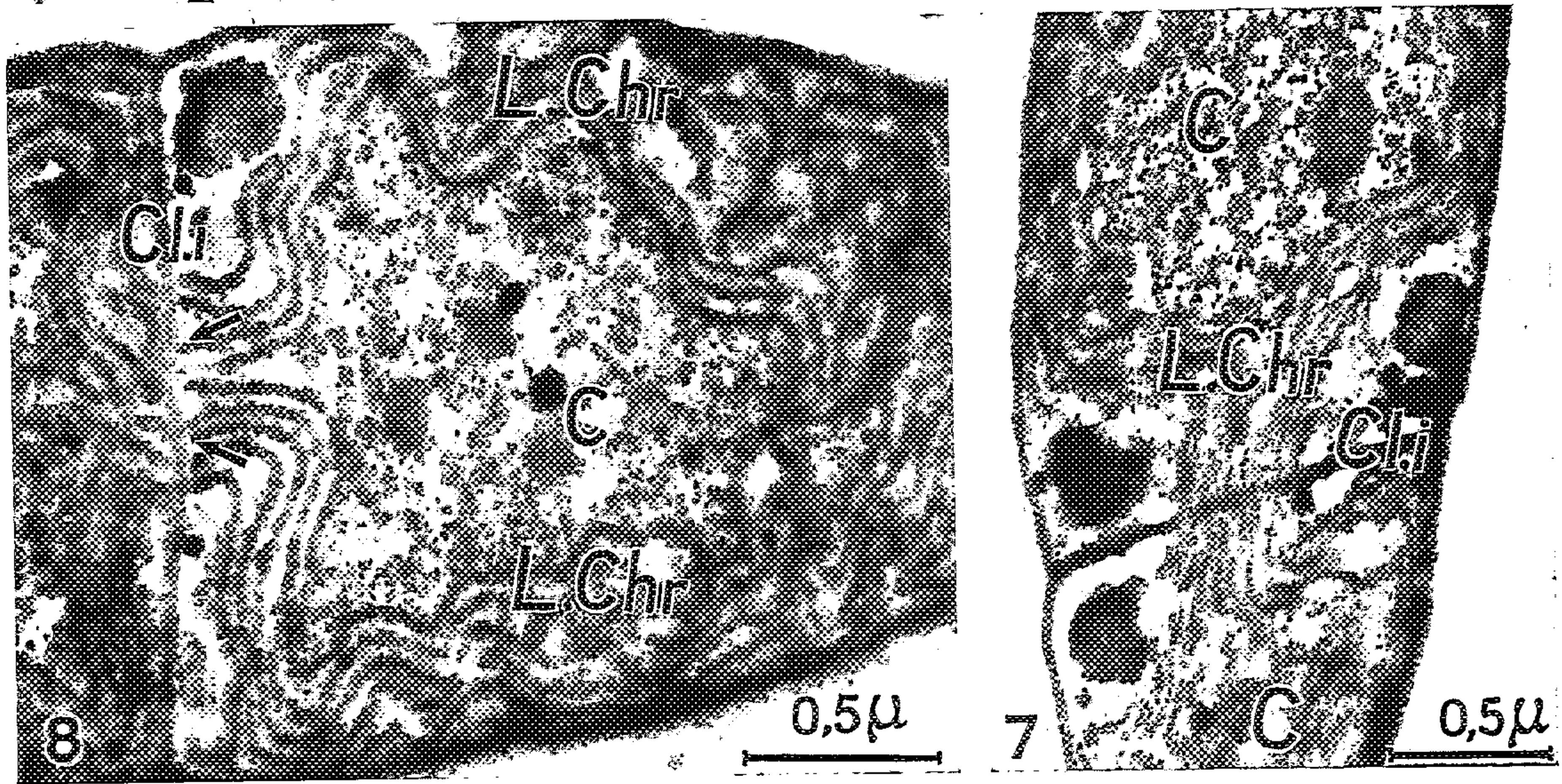




Fig. 6. — *Oscillatoria limosa* (G × 24 000). Coupe longitudinale. Fixation permanganate de potassium (bloc fourni par M. Yotsugnanagi). La substance de fond a presque complètement disparu, tandis que les feuillets du chromatoplasma *L. Chr.* sont plus ou moins désorganisés; cependant l'accouplement des lamelles (flèches) est parfaitement conservé.

Fig. 7. — *Oscillatoria brevis* (G × 34 000). Coupe longitudinale. La cloison transversale vient de se refermer et les lamelles du chromatoplasma, *L. Chr.* sont étranglées à son niveau.

Fig. 8. — *Oscillatoria brevis* (G × 40 000). Coupe longitudinale. Stade un peu plus tardif du cloisonnement. Les lamelles sont rompues au niveau du septum (flèches). Le centroplasma est cerné par les feuillets du chromatoplasma *L. Chr.*

micrographies à fort grossissement (*fig.* 5, *pl.* III), chaque lamelle du couple paraît elle-même dédoublée. Cet aspect peut correspondre à une réalité mais pourrait aussi résulter d'une hétérogénéité de la structure des lamelles. Si l'on admet une certaine analogie avec les feuillets des chloroplastes de diverses plantes, on peut supposer que la ligne médiane qui apparaît plus claire correspond à une substance qui disperse assez peu les électrons (protéine), tandis que les deux zones latérales fournissant un contraste électronique plus élevé sont surtout formées de lipides sans doute associées à des molécules de chlorophylle. Le rôle essentiel joué par les phycobilines dans la photosynthèse chez ces organismes mis en évidence par Arnold et Oppenheimer (1950) (6) et par Duysens (1951-1952) (7), laisse supposer que les molécules de phycocyanine sont dans le voisinage immédiat des molécules de chlorophylle A.

On remarquera enfin que la cytologie électronique ne révèle aucun organite assimilable à des mitochondries. On note aussi l'absence de dictyosomes et de lamelles ergastoplasmiques. Les diverses fonctions assurées par ces structures, chez les organismes supérieurs, sont-elles, chez les Cyanophycées, cumulées et dans quelle mesure par les lamelles du chromatoplasma ?

*En conclusion*, nous avons pu démontrer chez diverses espèces de Cyanophycées, la présence constante d'un système lamellaire complexe dont l'organisation et les dimensions des lamelles qui le composent en font l'équivalent d'un chloroplaste. Il nous semble tout à fait remarquable que, dans des organismes aussi primitifs que le sont les Cyanophycées, la seule présence du pigment chlorophyllien dans le cytoplasme confère à celui-ci la structure feuilletée caractéristique des chloroplastes.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) A. GUILLERMOND, *Rev. Génér. Bot.*, 38, 1926, p. 129-145.

(2) M. CALVIN et V. LYNCH, *Nature*, 169, 1952, p. 455.

(3) G. DREWS et W. NIKLOWITZ, *Arch. für Mikrob.*, 24, 1956, p. 134-146 et 147-162; *Arch. für Mikrob.*, 25, 1957, p. 331-351 et 27, 1957, p. 151-165.

(4) Oscillaire non déterminée, récoltée par M. Lefèvre dans des eaux thermales pyrénéennes.

(5) Bloc fourni par M. Yotsugnanagi.

(6) W. ARNOLD et J. R. OPPENHEIMER, *J. Gen. physiology*, 33, 1950, p. 425.

(7) L. N. DUYSENS, *Nature*, 168, 1951, p. 548-549.

(*Laboratoire de Biologie végétale de la Sorbonne.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur les infrastructures du cytoplasme au cours de la différenciation des cellules criblées de* Cucurbita pepo *L.* Note (*) de M. **Roger Buvat**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La polarité se manifeste précocement par un gradient de densité des infrastructures cytoplasmiques. Les corpuscules lipido-protéiques font partie intégrante du cytoplasme mais portent parfois des grains d'apparence myélinique. Le percement des cribles coïncide avec la dégénérescence cytoplasmique, la substance qui emplit les pores devient alors continue.

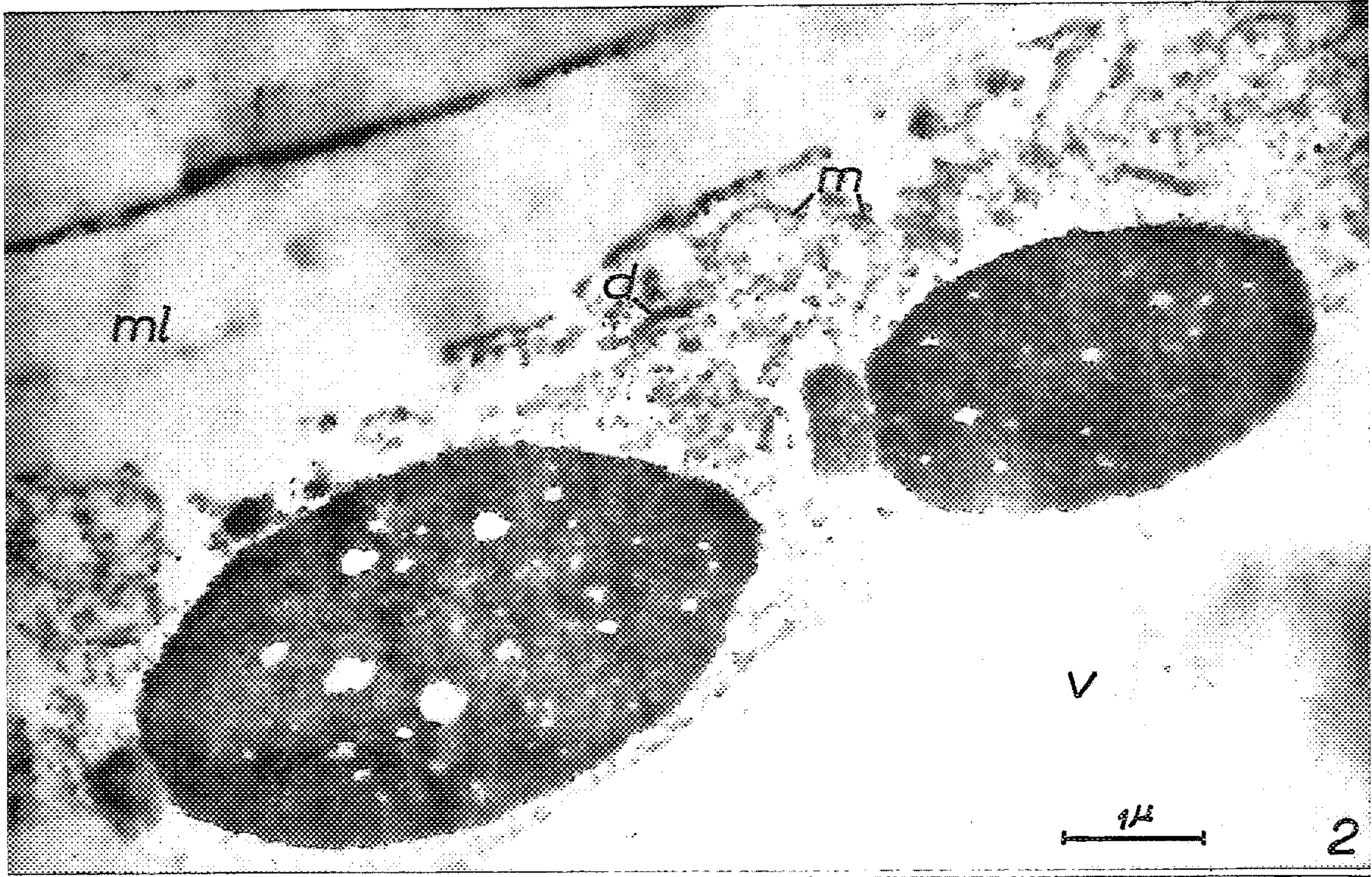
Le phloème de la Courge a été l'objet de recherches histologiques et cytologiques approfondies, notamment de K. Esau [1] et de J. Salmon [2], au moyen des techniques classiques. Les présentes observations concernent les cinq premiers entre-nœuds (bourgeon terminal exclu) de Courges prélevées très près de la fin de leur végétation (22 octobre). Ces entre-nœuds se trouvaient en voie d'élongation, les cellules criblées complètement différenciées appartenaient donc à du phloème primaire, d'après la définition classique.

Les cellules proconductrices qui doivent évoluer en cellules criblées s'harmonisent d'abord avec cette élongation générale, ce qui se traduit cytologiquement par l'hypertrophie des vacuoles. Elles ne renferment bientôt plus qu'une seule grande vacuole et le noyau, aplati mais hypertrophié également, se présente en sections selon des profils très longs ou profondément lobés. Le nucléoplasme, puis les prochromosomes, et enfin le nucléole, deviennent de plus en plus clairs. Vers la fin, le noyau apparaît comme une outre sinueuse et vide : c'est donc la membrane nucléaire qui persiste le plus longtemps.

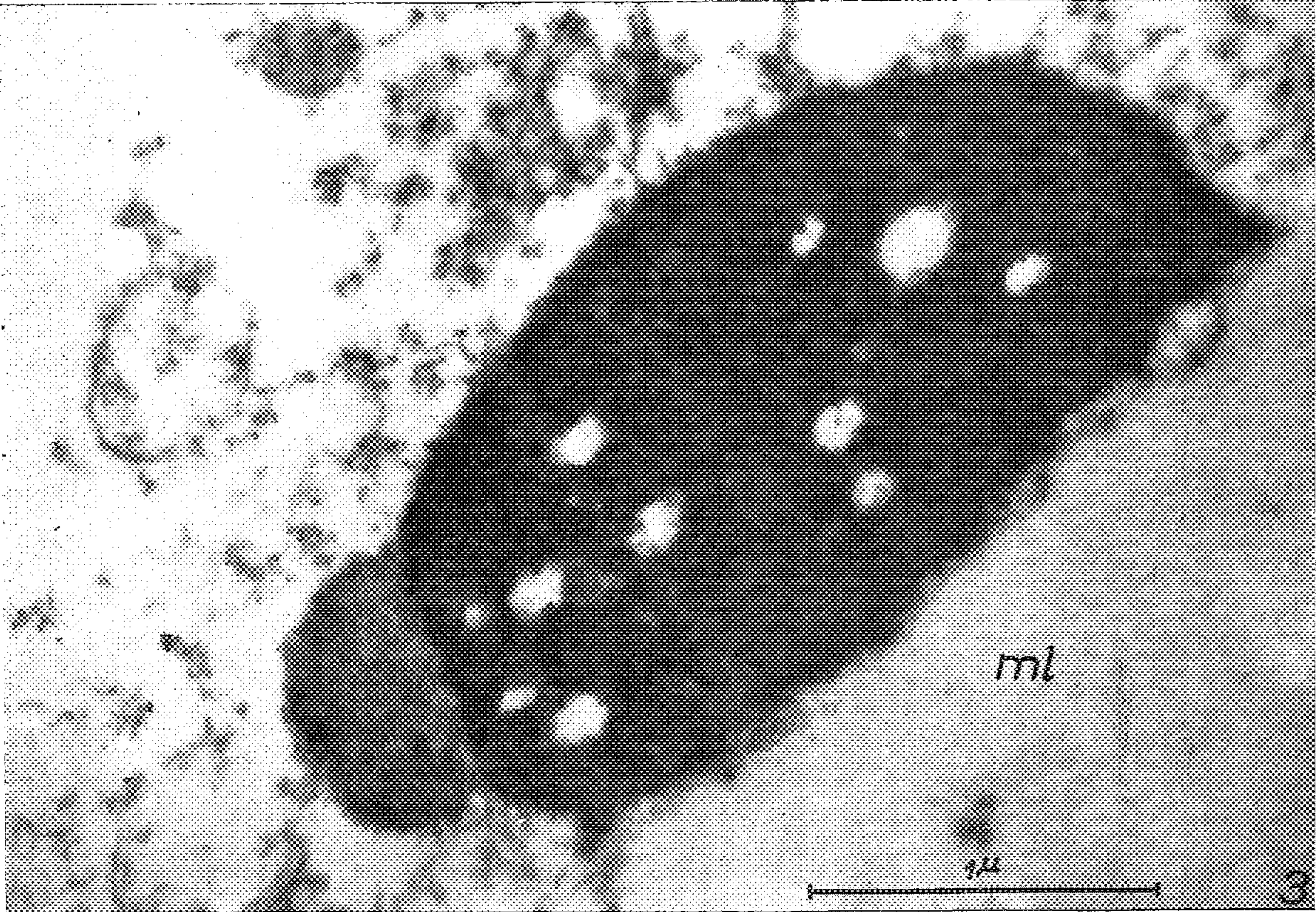
Le cytoplasme montre précocement une polarité accentuée (*fig.* 1) due à un gradient de densité de ses infrastructures habituelles, notamment des « grains de Palade » et du réticulum endoplasmique. La densité cytoplasmique est indépendante à la fois de l'hydratation qui gonfle les vacuoles et des « corpuscules lipidoprotéiques » caractéristiques des futures cellules criblées, qui ne se forment que plus tard. Au début, « l'accumulation cribrale » des auteurs est donc constituée de cytoplasme vivant, très dense bien qu'en contact avec une énorme vacuole.

Les corpuscules « lipidoprotéiques » naissent et grandissent à même le cytoplasme (*fig.* 2, 3 et 4). Ils sont visiblement structurés, *sans membrane limitante*, et la continuité fréquente des infrastructures, de part et d'autre de la surface de ces corpuscules, permet de considérer qu'ils constituent des différenciations cytoplasmiques locales, et non de simples produits d'élaboration comme par exemple les granulations lipidiques ordinaires (*l*, *fig.* 1). Ces différenciations, qui les rendent fortement osmiophiles, subissent des régressions à la fin de l'évolution de la cellule : elles se

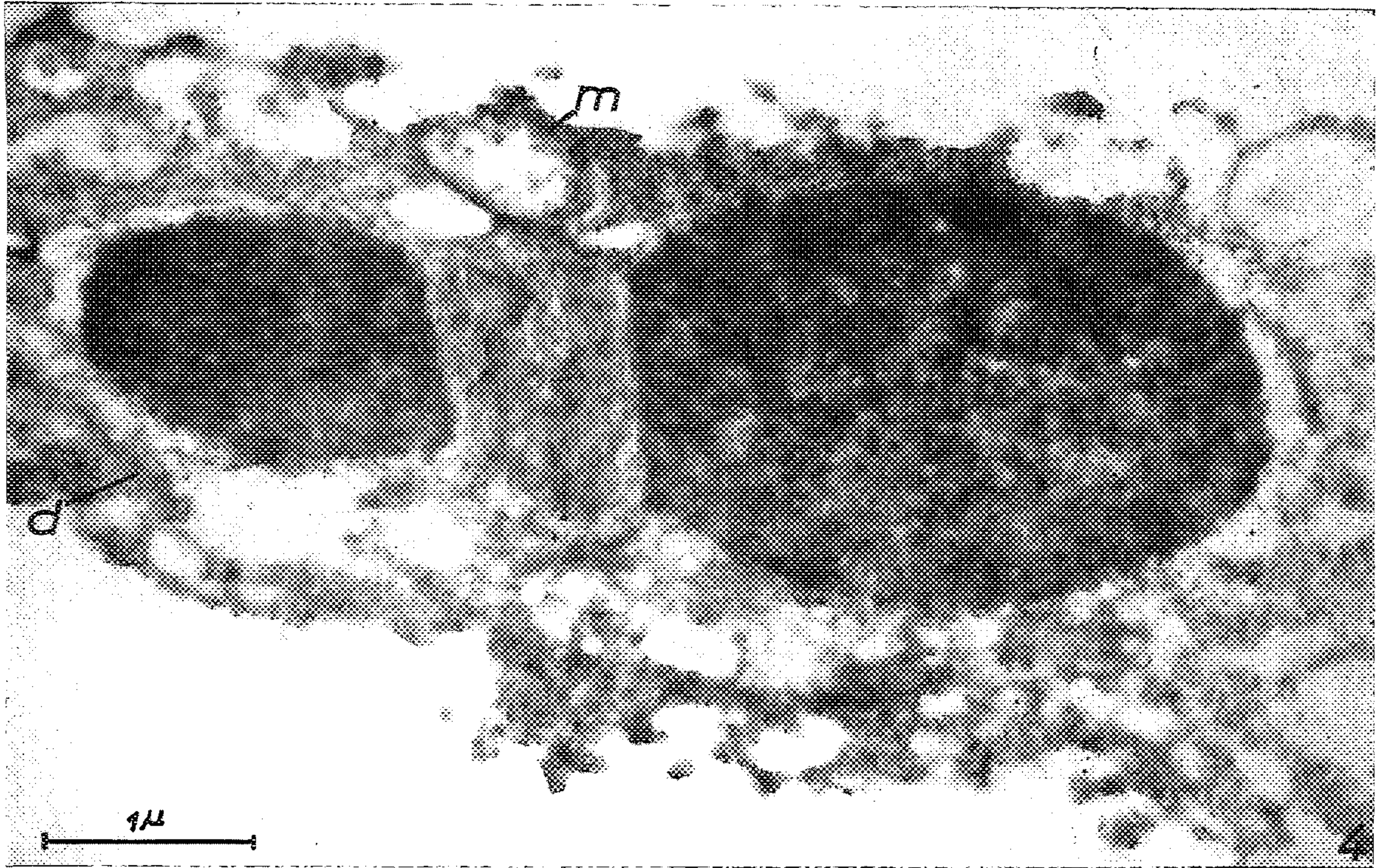
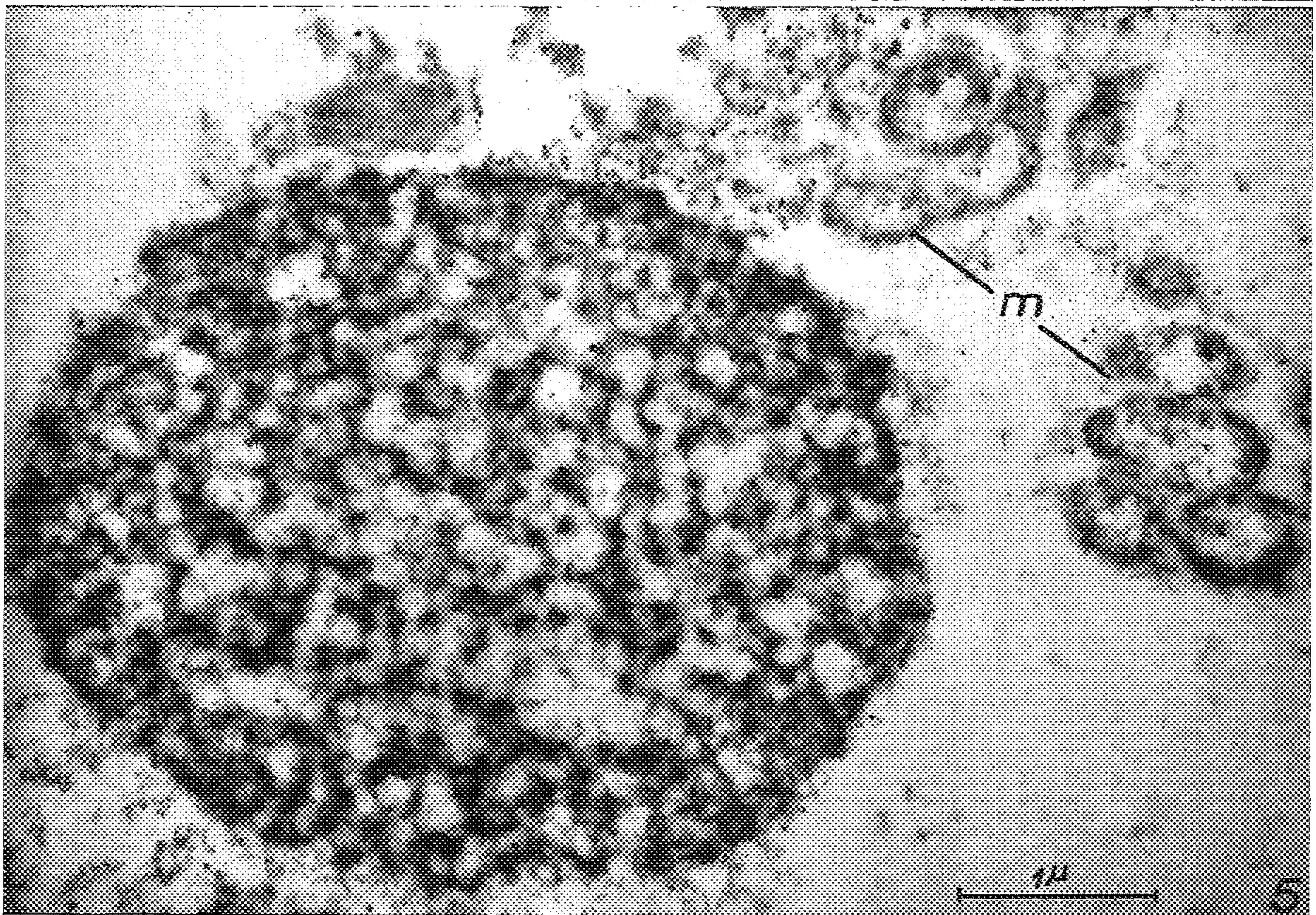

r
v
d
pl
L
r
m
1µ
1



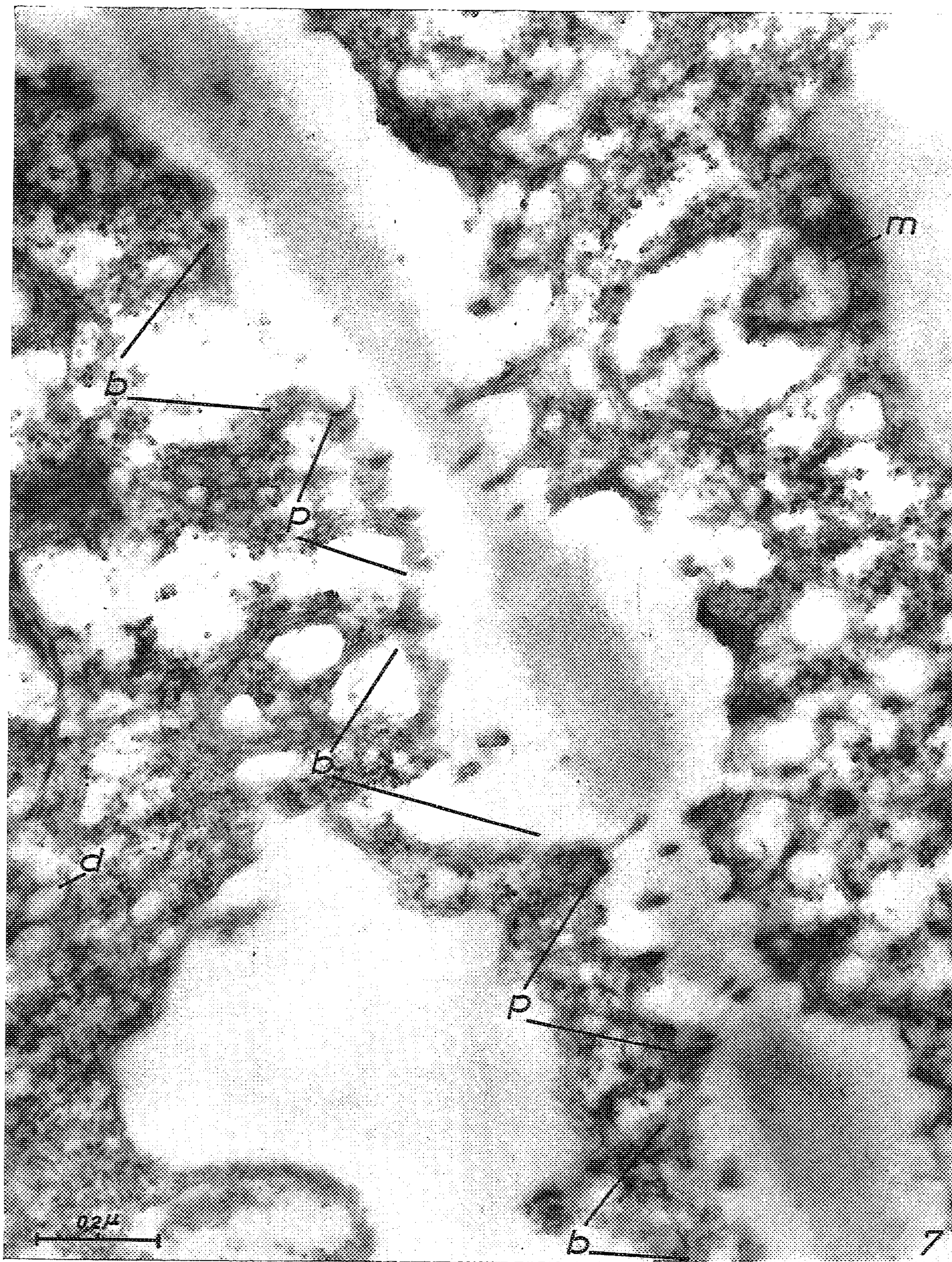
m
d
ml
v
1μ
2

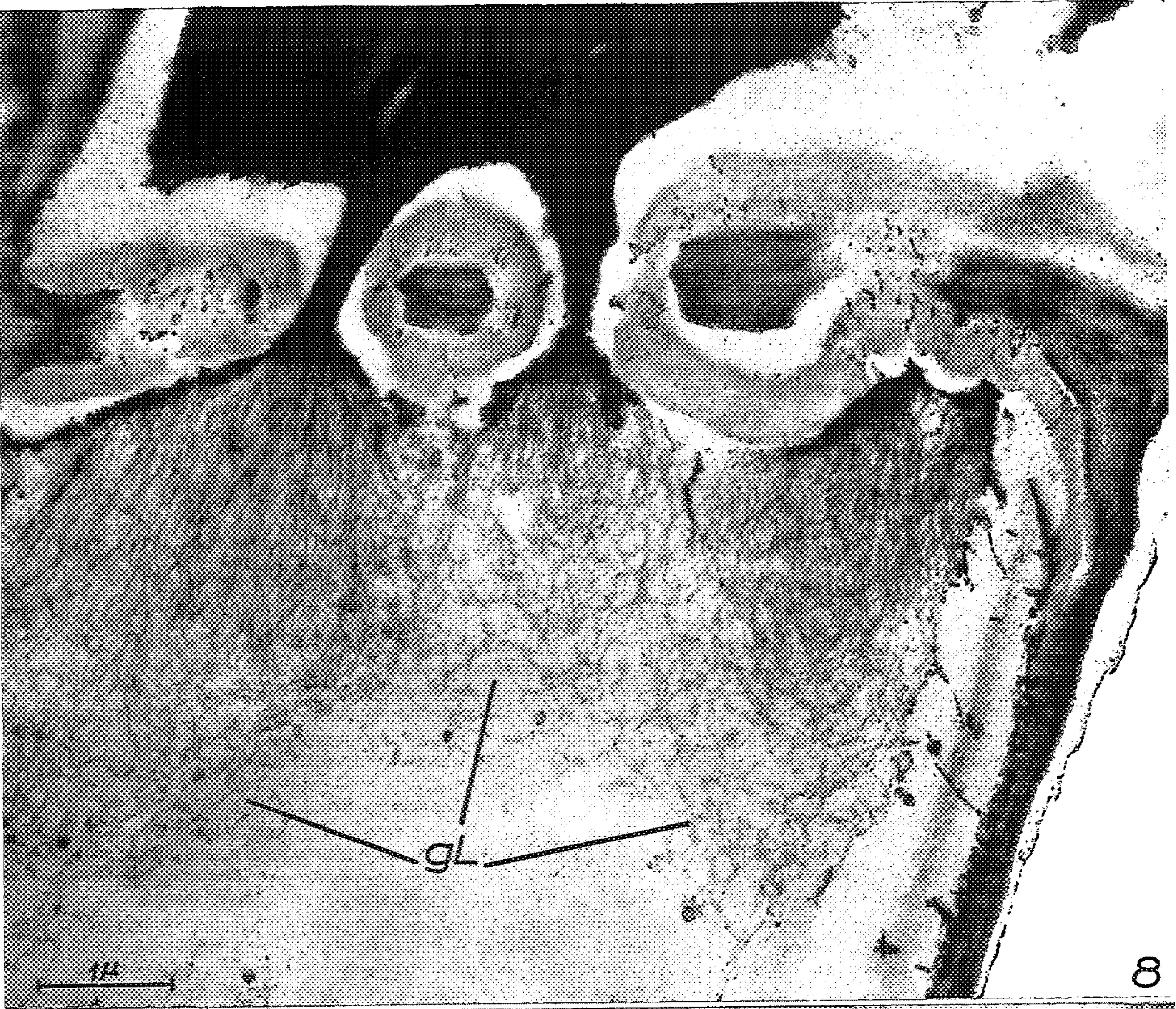



ml
1μ
3


m
d
1μ
4

m
1μ
5


ml
cc
cl
m
d
p
b
p
b
p
p
b
p
b
m
ml
d
6


m
b
p
b
d
p
b
0,2 μ
7


g
1μ
8


9

distendent (*fig.* 5 et 6, *cl*) et deviennent beaucoup moins denses, leurs infrastructures apparaissent alors plus nettement. Il est probable qu'elles se modifient chimiquement, en abandonnant une partie de leur substance, mais cette dernière n'a pas été conservée dans nos préparations. Toutefois, il est assez fréquent de trouver, accolées aux corpuscules classiques, des masses denses qui apparaissent finement lamellisées, un peu comme seraient des figures « myéliniques » issues de l'action du fixateur sur des concrétions de phosphoaminolipides (*fig.* 2 à 5).

Nous avons observé une sorte de désagrégation *in situ* des corpuscules lipidoprotéiques. Ce qui reste visible *ne migre pas* vers les cribles; l'accroissement des accumulations cribrales pourrait être dû à la substance qu'elles semblent abandonner, mais qui n'a pas été visible dans nos préparations. D'ailleurs, nous devons préciser que les accumulations cribrales étaient généralement *très peu apparentes* après la fixation osmique : leur nature pose donc des problèmes inattendus.

Les mitochondries et les plastes, très peu différenciés, se réduisent peu à peu à leurs membranes, et paraissent se vider de tout autre contenu. De même, le reste du cytoplasme dégénérescent ne montre bientôt plus guère d'autres structures que les dictyosomes, épars et souvent nombreux, et les canalicules ou les vésicules du réticulum endoplasmique. Ces deux éléments restent généralement très différents. Les dictyosomes émettent de nombreuses vésicules périphériques, ils se résolvent même entièrement, parfois, en vésicules; le réticulum endoplasmique reste sous forme de profils canaliculaires, sinueux et réticulés. Pendant que cette évolution protoplasmique se poursuit, la cellule criblée différencie ses membranes pecto-cellulosiques. Les faces latérales évoluent et s'*achèvent les premières*, élaborées par la couche cytoplasmique périphérique. Les futures membranes criblées s'élaborent lentement par épaississements discontinus et à peu près symétriques, ménageant des aires fines, pourvues de plasmodesmes, les futurs pores (*fig.* 6 et 7, *p*) où le cytoplasme est parfois plus dense. Mais ces aires *ne se percent pas, tant que les structures cytoplasmiques gardent l'aspect habituel.* La disparition tardive du septum membranaire dans les pores des cribles a d'ailleurs été constatée récemment, en observant exclusivement les micro-fibrilles cellulosiques, par Frey Wyssling et Müller ([3]). Nous ajoutons qu'elle coïncide avec la dégénérescence du cytoplasme (*fig.* 8 et 9). Elle paraît précédée d'un empâtement, peut-être dû à la callose, et, dans les pores ainsi ouverts, des substances osmiophiles et fibrillaires passent bientôt *en continuité* d'une cellule à la suivante. Nous n'avons jamais observé de *synapses*, telles que Mangenot ([4]) les a décrites. Si elles existent, ce ne peut être, dans le matériel ici étudié, que de manière tardive et fugace.

Ces observations rendent plus mystérieuses que jamais les relations entre la structure cytologique des cellules criblées et l'accomplissement des fonctions conductrices qu'on leur attribue.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) *Plant Anatomy*, John Whiley and Sons, New-York, 1953, p. 278-279.

(2) *Rev. Cyt. Cytophys. Végét.*, 9, 1946-1947, p. 55-168.

(3) *J. Ultrastructure Res.*, 1, 1957, p. 38-48.

(4) *Bull. hist. appl.*, 3, 1926, p. 142-160.

EXPLICATION DES FIGURES.

*Cucurbita pepo, Phloème des entre-nœuds jeunes.*

Fig. 1. — Portion de deux futures « cellules criblées », au début de leur différenciation. Polarité accentuée, due à un gradient de densité du cytoplasme. La membrane de séparation est encore très fine et indifférenciée. *v*, vacuole; *m*, mitochondrie; *d*, dictyosome; *r*, réticulum endoplasmique; *pl*, plasmodesme; *l*, granulation lipidique (G × 33 500).

Fig. 2. — Portion de cytoplasme d'une cellule criblée en cours de différenciation, renfermant deux corpuscules lipidoprotéiques, structurés et portant chacun une protubérance lamellisée, de nature inconnue, mais qui rappelle certaines figures myéliniques obtenues *in vitro*. *ml*, membrane latérale déjà très épaisse; *v*, vacuole; *d*, dictyosome; *m*, mitochondrie (G × 16 400).

Fig. 3. — Autre corpuscule lipidoprotéique, appliqué contre l'épaisse membrane latérale, *ml*, porteur d'une masse lamellisée d'aspect myélinique (G × 42 000).

Fig. 4. — Groupe de deux corpuscules lipidoprotéiques, reliés par une masse lamellisée d'aspect myélinique, et montrant une structure à la fois granuleuse et finement canaliculaire. Légendes comme la figure 1 (G × 24 000).

Fig. 5. — Début de désagrégation d'un corpuscule faisant apparaître ses structures fines. Au-dessus : lamelles myéliniformes. Cytoplasme dégénérescent. Les mitochondries (*m*) persisteront jusqu'à l'extrême limite (G × 24 000).

Fig. 6. — Cellules « criblées » jeunes. Membranes latérales, *ml*, épaisses, sensiblement achevées; crible encore en voie d'élaboration, non perforé; cytoplasme sénescent. *cc*, bord d'une cellule-compagne; *cl*, corpuscule lipidoprotéique en voie de désagrégation; *m*, mitochondries sénescentes; *d*, dictyosomes; *p*, futurs pores du crible; *b*, épaississements qui constitueront les barreaux du crible (G × 17 000).

Fig. 7. — Crible en voie de différenciation; *b*, futurs barreaux du crible; *p*, ponctuations primaires, riches en plasmodesmes, dont la destruction tardive formera les pores; *m*, mitochondrie; *d*, bord vésiculisé d'un dictyosome (G × 102 000).

Fig. 8. — Crible achevé, après dégénérescence du protoplasme. Continuité structurale dans les pores, rétrécis probablement par empâtement callosique. Au-dessous, trame fibrillaire, avec figures d'anisotropie d'écoulement formant les « gouttelettes de Lecomte », *gL*. Les structures membranaires seront étudiées ultérieurement (G × 18 000 environ).

Fig. 9. — Autre pore ouvert à contenu fibrillaire orienté et continu. Dégénérescence du cytoplasme presque totale (G × 102 000).

(*Laboratoire de Botanique de l'École normale supérieure*).

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de l'inflorescence de* Nicotiana glutinosa *L.* Note de M^lle **Janine Bonnand**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'inflorescence de *N. glutinosa* est, en général, une cyme unipare scorpioïde née à l'aisselle de la dernière feuille. Description des variations observées.

L'inflorescence de *N. glutinosa* a été désignée par Goodspeed (1) sous le terme de « fausse grappe ». Elle est constituée d'un axe principal prolongeant l'axe végétatif et se recourbant en crosse à son extrémité. Elle porte 40 à 80 fleurs réparties sur deux orthostiques (*fig.* 1 et 2); les bractées sont distribuées sur deux autres orthostiques, chaque segment bractéal étant contigu avec le segment floral voisin; les segments floraux sont contigus entre eux, les segments bractéaux sont séparés les uns des autres, sur les pieds bien développés, par un étroit secteur dépourvu d'appendice.

Une étude ontogénique (étude morphologique sous la loupe binoculaire de très jeunes inflorescences et coupes sériées) a permis d'expliquer cette structure adulte. A la fin de la phase végétative, l'axe principal se termine par une fleur qui, dès sa formation, avant même que le premier sépale soit ébauché, est déjetée sur le côté par le développement précoce d'un puissant bourgeon axillaire, né à l'aisselle de la dernière feuille $F_n$. Ce bourgeon, d'abord homogène, s'organise rapidement : il donne bientôt de part et d'autre d'un petit mamelon qui se transformera en fleur (*fig.* 3, 1) deux bractées, l'une $b'_1$ étant en général stérile, l'autre $b_1$ axillant un volumineux bourgeon *b.a.* Ce second bourgeon évoluera de la même façon que le premier (*fig.* 3 *bis*) et ainsi de suite (toutefois, la bractée stérile $b'$ ne se forme plus lors de la naissance du 2^e, 3^e ou 4^e bourgeon) (*fig.* 4). Chaque nouvelle fleur formée sera rejetée sur le côté par le développement de chaque nouveau bourgeon axillaire et chaque axe nouvellement formé se situera dans le prolongement du précédent. Sur l'inflorescence adulte les bractées et les fleurs qui ont été formées à un même niveau, ou à des niveaux très rapprochés, se trouvent séparées par des portions d'axe plus ou moins importantes; ces faits sont fréquents dans la famille des Solanacées ainsi que dans un certain nombre d'autres familles et ont donné lieu à des interprétations diverses (soudure, concrescence congénitale, croissance intercalaire). L'inflorescence de *N. glutinosa* est donc un sympode; d'après la description qui vient d'être donnée et qui correspond au cas le plus général, c'est une cyme unipare scorpioïde (2). Bien que située, sur la plante adulte, dans le prolongement de l'axe végétatif, elle est en réalité axillaire, puisque formée à l'aisselle de la dernière feuille.

A. Un certain nombre de variations a pu être observé dans la structure de cette inflorescence dont voici les principales : *a.* la bractée

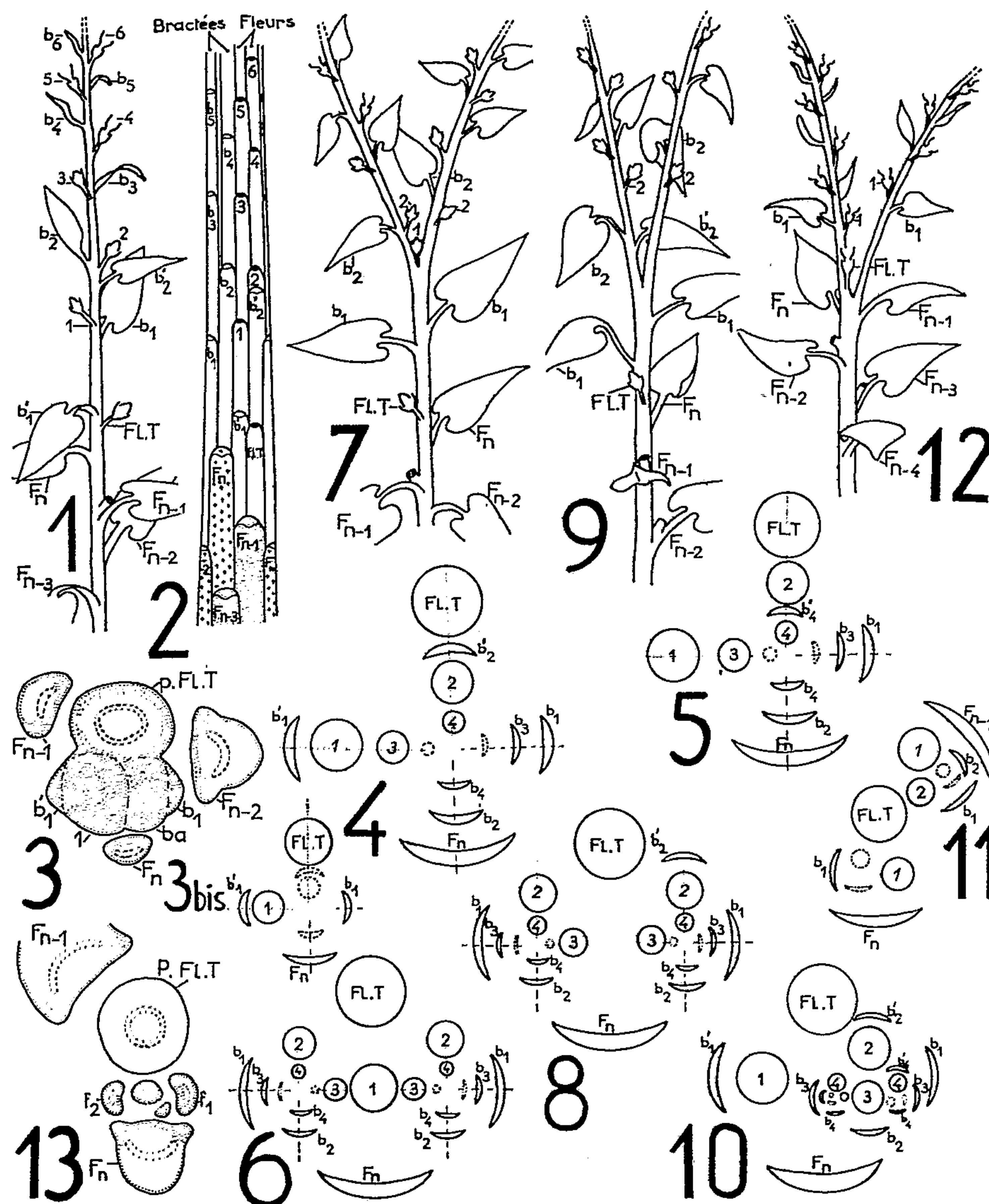


Fig. 1. — Représentation semi-schématique de l'inflorescence adulte de *N. glutinosa* : cyme unipare (les premières fleurs sont en fruits).

Fig. 2. — Développement dans un plan de l'inflorescence figurée en 1. Deux hélices (croix et pointillés) peuvent être tracées jusqu'à la dernière feuille. Les bractées et les fleurs sont réparties sur quatre rangées sensiblement parallèles à l'axe.

Fig. 3. — Coupe transversale au niveau d'un apex au moment où la cyme commence à se développer à l'aisselle de la dernière feuille.

Fig. 3 *bis*. — Diagramme correspondant à la figure 3.
En pointillés : les deux bractées et la fleur futures situées dans un plan perpendiculaire à celui des premières formations.

Fig. 4. — Diagramme d'une jeune cyme unipare (quatre fleurs formées) possédant deux bractées stériles en 1 et 2. Les lignes en tirets et en pointillés réunissent les bractées et les fleurs réparties sur une même rangée (voir *fig.* 1 et 2, l'inflorescence adulte correspondante).

Fig. 5. — La bractée stérile est en 4.

Fig. 6 et 7. — Cyme d'abord bipare (en 1) puis unipare.

Fig. 8 et 9. — Cyme bipare dont la fleur centrale 1 ne s'est pas développée.

Fig. 10. — Cyme unipare avec bractées stériles en 1 et 2 devenant bipare en 3.

Fig. 11 et 12. — Les deux dernières feuilles
de l'axe végétatif axillent chacune une cyme unipare.

Fig. 13. — Coupe transversale au niveau d'un apex transformé en fleur terminale.
La dernière feuille axille un bourgeon végétatif.

F, feuille de l'axe végétatif; Fl. T, fleur terminant l'axe végétatif; *p*, pédoncule; 1, 2, 3, etc., fleurs successives; *b*, bractée fertile; *b'*, bractée stérile; *b. a.*, bourgeon axillaire; *f*, feuille de bourgeon axillaire.

stérile *b'* peut ne jamais se former ou se former tardivement à des niveaux variables (*fig.* 5); *b.* l'inflorescence débute par une cyme bipare : les deux bractées formées de part et d'autre de la première fleur axillent toutes deux un bourgeon dont chacun sera le point de départ d'une cyme unipare (avec ou sans bractée stérile) (*fig.* 6 et 7); *c.* dans de très rares cas, la fleur centrale de la cyme bipare (fleur 1) ne se développe pas [3] (*fig.* 8), sur la plante adulte les deux branches de l'inflorescence simulent alors une dichotomie (*fig.* 9); *d.* la cyme d'abord unipare se transforme à un niveau variable en cyme bipare (*fig.* 10), les deux branches de cette cyme sont ensuite des cymes unipares. Par ces variations de structure, la cyme de *N. glutinosa* est à rapprocher de celle de *Drosera intermedia* L. étudiée récemment [4].

B. Dans le cas général, la cyme se développe à l'aisselle de la dernière feuille seulement, les feuilles sous-jacentes axillant des rameaux se terminant par une cyme, mais ayant d'abord passé par une phase végétative. Dans quelques cas cependant des bourgeons inflorescentiels peuvent également se développer à l'aisselle de l'avant-dernière feuille $F_{n-1}$ (*fig.* 11 et 12) ainsi qu'à l'aisselle de $F_{n-2}$ et $F_{n-3}$. Au contraire, dans d'autres cas (3 à 4 % des cas), l'axe végétatif s'achève par une fleur terminale, mais aucune inflorescence ne se développe à l'aisselle de la dernière feuille, laquelle axille alors, comme les feuilles sous-jacentes, un bourgeon végétatif développé plus tardivement (*fig.* 13).

(1) TH. GOODSPEED, *The genus Nicotiana*, Waltham, Mass., U. S. A., 1954.

(2) L. et A. BRAVAIS, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 7, 1837, p. 193.

(3) W. R. PHILIPSON, *Ann. Bot.*, 2, 1947, p. 407; L. BUGNON, *Le monde des plantes*, 46e année, no 276, p. 18.

(4) A. FAVARD, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2508.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Ontogenèse de l'inflorescence de* Myosotis alpestris. *Ontogenèse des inflorescences partielles de second ordre.* Note de

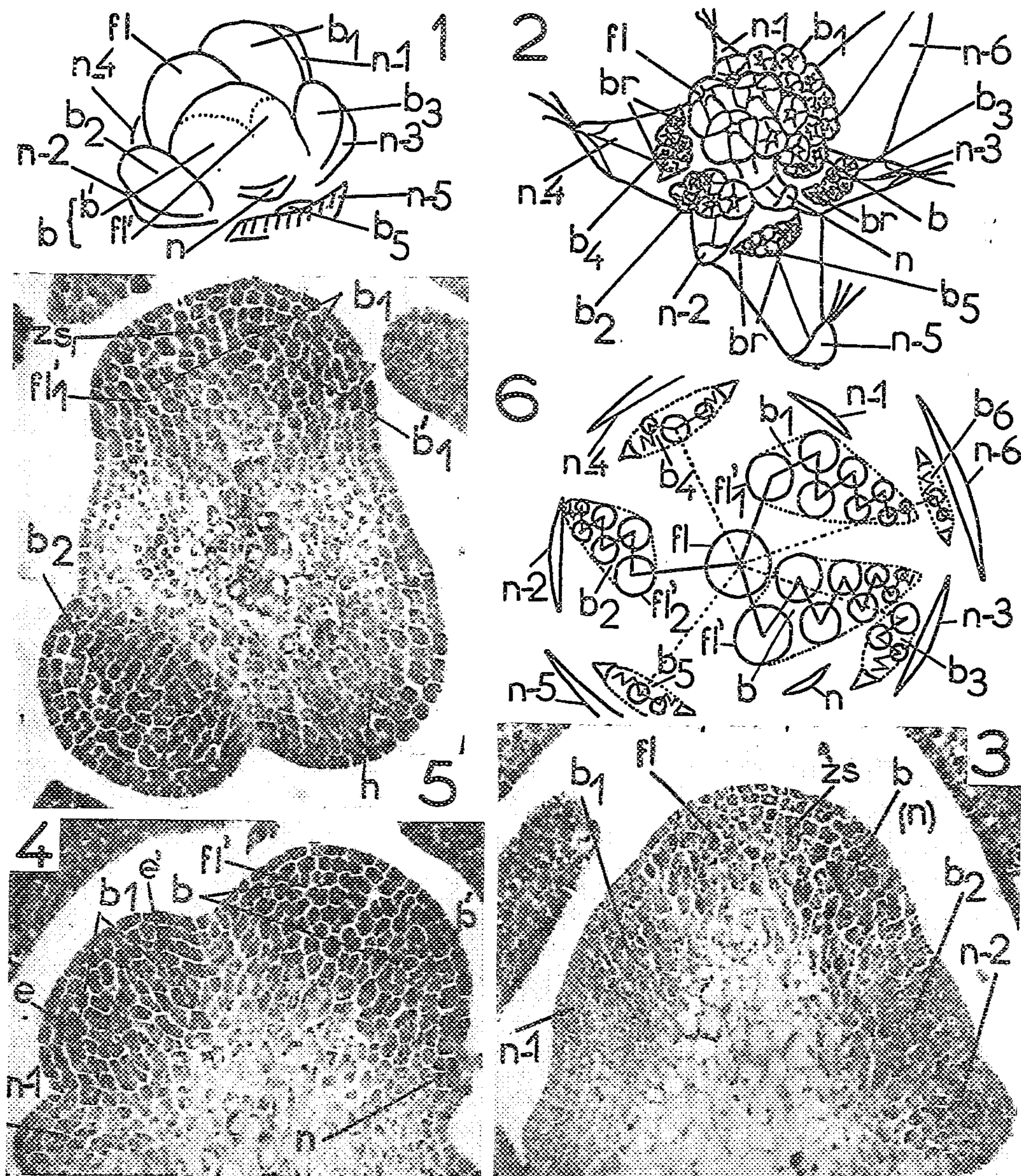
M[me] **Anna Favard**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'ontogenèse des inflorescences partielles est caractérisée par la formation accélérée de bourgeons apicaux successifs, initiant simultanément une fleur et un autre bourgeon, à partir d'un méristème inflorescentiel homogène. Ce mode de formation joint à la disposition des fleurs permet de les assimiler à des cymes unipares scorpioïdes.

Nous avons déjà étudié [1] la transformation de l'apex végétatif du *Myosotis alpestris* en apex inflorescentiel primaire. Ce dernier forme des bourgeons successifs naissant de plus en plus tôt à l'aisselle des dernières bractées, et une fleur terminale (*fig.* 1). L'évolution de ces bourgeons inflorescentiels dépend de cette progression.

1° *Les bourgeons axillaires inflorescentiels supérieurs* (il y en a de trois à cinq) ont une croissance et un développement accélérés. L'intensification des divisions du corpus et de la tunica, qui s'accompagne d'un grossissement des nucléoles et d'une richesse accrue en acide ribonucléique des cellules, transforme rapidement chacun d'eux en *méristème inflorescentiel homogène*, et d'autant plus rapidement que le bourgeon est plus proche du sommet de l'axe inflorescentiel primaire (*fig.* 3). Quand le bourgeon émerge de l'apex, deux épaississements du corpus, l'un oblique à la bractée, l'autre du côté opposé, marquent déjà l'initiation simultanée d'une fleur et d'un bourgeon inflorescentiel (*fig.* 4). Le bourgeon supérieur *b*, par exemple, se dédouble très tôt en méristème floral *fl'* et en bourgeon *b'*. Ce partage de *b* rappelle la formation de *b* et de *fl*, mais *b'* serait encore plus précoce. En effet, si l'on envisage les formations successives de $\ldots b_3 b_2 b_1 b b'$, on s'aperçoit que l'accélération progressive déjà notée dans la formation des bourgeons axillaires précédents, semble se poursuivre lors de la formation de *b'*, qui s'accomplit cette fois *sans aucune initiation bractéale préalable.* C'est la constatation de cette accélération dans les processus de différenciation et de dédifférenciation existant déjà lors de la genèse des bourgeons de l'axe primaire qui nous permet d'interpréter *b'* comme étant *un bourgeon, mais de formation particulièrement accélérée.* D'autre part, si au début du dédoublement de *b*, *b'* et *fl'* ont des proportions équivalentes, la croissance de *b'* dépasse rapidement celle de *fl'*, de sorte que quand *fl'* émerge, *b'* est déjà plus gros (*fig.* 4). Ce phénomène est aussi une accentuation de ce qui se passe pour *fl* et *b*. Il en est de même pour tous les autres dédoublements apicaux.

2° *Les bourgeons inflorescentiels inférieurs* ont un développement moins accéléré au début. Ils forment d'abord une ou plusieurs bractées supplémentaires avant d'initier une première fleur terminale et des bourgeons




*Myosotis des Alpes.*

*Dessins à la loupe binoculaire.* Fig. 1 : Apex inflorescentiel primaire lors de l'émergence de la fleur terminale *fl*. Bourgeons axillaires successifs ... $b_4 b_3 \ldots b$ des dernières bractées... $n$ — 5, $n$ — 4... $n$. Le dédoublement de $b$ en $b'$ et $fl'$ se devine déjà. Fig. 2 : Inflorescence de 2 mm de haut en janvier. *fl* est entraînée par l'inflorescence axillaire principale dérivée de $b$. Deux autres inflorescences axillaires supérieures dérivées de $b_1$ et $b_2$. Fleurs disposées en zig zag suivant deux rangées convergentes. Inflorescences axillaires inférieures provenant des bourgeons $b_3 b_4 b_5$ ... avec formation préalable de une ou deux bractées supplémentaires *br*. — *Coupes longitudinales proches de l'axe primaire. Méthode de Brachet.* Fig. 3 : Partage final de l'apex inflorescentiel primaire en initium floral *fl* et bourgeon axillaire supérieur $b$. Zone de séparation *zs*. $b_1$ forme déjà un méristème inflorescentiel homogène; $b_2$ encore avec shell-zone. Fig. 4 : Dédoublement précoce de $b_1$ en $b'_1$ et $fl'_1$ : production de deux épaississements simultanés du corpus $e$ et $e'$. $b$ est déjà dédoublé en $b'$ et $fl'$. — *Coupe transversale d'un apex primaire.* Fig. 5 : Prédominance précoce de $b'_1$ au moment du partage de $b_1$ en $fl'_1$ et $b'_1$. L'émergence de $fl'_1$ n'est pourtant pas encore bien visible. *zs*, à divisions anticlines, encore bien méristématique. Phase plus évoluée que dans la figure 4. Méthode de Brachet. Fig. 6 : Diagramme de l'inflorescence.

axillaires à chacune de ces bractées (*fig.* 2). Leur développement et leur croissance deviennent ensuite semblables à ceux des bourgeons supérieurs. D'autre part, plus la bractée axillante s'éloigne de l'apex primaire, plus les caractères végétatifs du bourgeon deviennent apparents au début de sa formation et de son développement : apex moins allongé, initiation d'un plus grand nombre de bractées ou de feuilles.

3° Les pédoncules floraux et les axes inflorescentiels se développent par croissance intercalaire. Des soudures d'axes ont lieu à la base de l'inflorescence primaire. La fleur terminale *fl* est entraînée par l'inflorescence principale issue de *b*, qui reste prédominant (alors que *fl* demeure centrale chez *Myosotis dissytiflora*). Les fleurs successives se forment d'un même côté de chaque axe sympodique qui s'enroule et sont disposées en zigzag suivant deux rangées convergentes (*fig.* 2). Les bractées et les fleurs restent à l'état d'ébauches pendant l'hiver et ne finissent leur développement qu'au printemps suivant.

Ainsi, chez *Myosotis alpestris*, l'accélération progressive notée pour la formation des bourgeons inflorescentiels de l'axe primaire se continue lors de la genèse du premier bourgeon de chaque axe inflorescentiel supérieur de second ordre. Elle aboutit à l'initiation simultanée d'une fleur et d'un autre bourgeon dont la croissance dépasse très tôt celle de la fleur. Ce mode de fonctionnement inflorescentiel et la disposition des fleurs successives permet d'assimiler les inflorescences partielles à des cymes unipares scorpioïdes. L'inflorescence complète formerait alors une cyme scorpioïde multiple descendante (Bravais) (*fig.* 6). La prédominance des bourgeons supérieurs de l'axe primaire (condition « akroton » de Gœbel) traduirait le passage de la grappe à la cyme.

(1) A. FAVARD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 908.

*(Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.)*

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Analyse des anomalies produites par l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique sur le Persil commun* (Petroselinum sativum *L.*), *en rapport avec l'ontogénie.* Note de M. **Philippe Levacher**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les anomalies appartiennent à des types différents, dont l'ordre de succession sur la plante est toujours le même. La nature de la réaction de l'organe atteint, feuille ou tige, est en rapport étroit avec son état de différenciation lors du traitement.

Le traitement par pulvérisation d'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique de pieds de Persil d'âges variables a provoqué l'apparition d'anomalies foliaires, où l'on reconnaît les trois types décrits précédemment pour quatre espèces à feuilles composées ([1]), et a fourni quelques observations nouvelles. L'expérimentation sur des lots de plantes au même état de développement permet d'aborder l'interprétation des phénomènes.

A. En rassemblant les résultats de diverses expériences, et par comparaison avec les feuilles successives normales (F 1 à F 7), on fait les remarques suivantes :

1. Pour un même type d'anomalie, *le nombre des feuilles touchées peut varier* d'un pied à un autre; de plus, sur un même pied, on peut rencontrer successivement tous les *intermédiaires* entre une feuille très faiblement atteinte et une feuille profondément modifiée.

2. Quelles que soient les variations observées, *la succession des différentes anomalies se fait toujours dans le même ordre.* Après les feuilles au limbe étroit, allongé (*fig.* 1 et 2, *f* 2), mais dont le système de division n'est pas modifié, viennent les feuilles au limbe anormalement simplifié (*fig.* 1 et 2, *f*3), auxquelles succèdent les feuilles à folioles plus ou moins découpées dont le nombre et la répartition sur le rachis sont tout à fait inhabituels (*fig.* 4).

3. Parfois *des anomalies de types différents se trouvent réunies sur la même feuille :* ce sont alors les folioles inférieures, ou, sur une foliole, les divisions les plus proches du pétiolule qui toujours précèdent en quelque sorte, dans leur type de réaction, la foliole ou les divisions foliolaires terminales; ainsi après une feuille normale et avant une feuille au limbe étréci, on peut rencontrer une feuille dont les divisons inférieures surtout ont un limbe étroit; de la même façon peut apparaître une feuille dont, par exemple, la foliole terminale a, comme la feuille qui la précède, un limbe étroit et encore découpé, tandis que les folioles inférieures ont, comme la feuille suivante, des contours entiers et arrondis (*fig.* 1 et 2, *f* 3).

4. Certaines malformations se laissent aisément expliquer par des *phénomènes de concrescence,* soit entre folioles (unies complètement entre elles, *fig.* 1, *f* 4, ou seulement par leurs pétiolules, *fig.* 4, AC), soit entre deux feuilles (*fig.* 3, G) ou même plusieurs feuilles voisines lorsqu'un

nombre particulièrement élevé de folioles termine un pétiole épaissi et élargi en gouttière, quelquefois même refermé sur lui-même en un tube de hauteur variable, au fond duquel on retrouve le bourgeon terminal avec quelques ébauches foliaires; le tube peut aussi être achevé par deux limbes, simples et entiers (*fig.* 2, *c*).

5. *L'axe lui-même peut réagir*, par un épaississement (*fig.* 1 et 2, *a*) et par un accroissement en longueur (de quelques millimètres, *fig.* 1 de *a* à *b*,




De F 1 à F 7 : les sept premières feuilles d'un pied normal.

Fig. 1 et 2. — Pieds traités. *f* 1, 1re feuille, normale; *f* 2, 2e feuille, à limbe étroit; *f* 3, 3e feuille, composée, à folioles presque entières, sauf la foliole terminale, trilobée; *f* 4, 4e feuille, simple et découpée; *f* 5, *f* 6, *f* 7, 5e, 6e et 7e feuilles retournant à la forme normale; *a*, région épaissie de l'axe; *b*, partie de la tige anormalement allongée, portant une nouvelle rosette de feuilles; *c*, tube pétiolaire terminé par deux limbes entiers; *cot.*, les deux cotylédons.

Fig. 3. — Deux feuilles anormales unies par leur gaine G.

Fig. 4. — Une feuille dont le limbe est normal, mais dont le pétiole est uni avec le pétiolule de gauche en AC, avec le pétiolule de droite en AB.

à une dizaine de centimètres) anormal à ce stade de rosette végétative. A son extrémité on trouve parfois une nouvelle rosette de feuilles (*fig.* 1, *b*). Mais souvent la malformation offre le même aspect que l'anomalie pétiolaire représentée sur la figure 2, *c*; la dissection sous la loupe révèle qu'elle est soit entièrement de nature caulinaire, soit caulinaire seulement à sa base et pétiolaire dans sa partie supérieure (tube à très étroit conduit au fond duquel on trouve le bourgeon terminal).

B. *L'apparition pour une feuille donnée de l'un ou l'autre type de réaction*

*est en rapport étroit avec son état de développement et de différenciation lors de l'application de la substance de croissance.*

Des pieds ont été traités très jeunes (la première feuille a moins de 3,5 cm) et, par la dissection de pieds du même lot, on a pu repérer l'aspect et la taille des feuilles alors présentes dans le bourgeon terminal. En comparant avec les anomalies qui plus tard sont apparues, on constate que :

1. La première feuille, dont la taille était supérieure à 17 mm, n'a montré aucune anomalie.

2. La deuxième feuille (de 0,7 mm à environ 10 mm), dont le nombre normal des folioles et des divisions était déjà formé, c'est-à-dire dont les phénomènes principaux de la morphogénèse étaient achevés, et qui n'avait plus qu'à s'aggrandir pour atteindre l'état adulte, a présenté une inhibition partielle de la croissance du limbe.

3. La troisième feuille (de 0,15 à 0,7 mm), où la différenciation des folioles et de leurs divisions était en cours, a subi des modifications importantes dans la morphogénèse du limbe, aboutissant à la formation d'une feuille très peu découpée.

4. La quatrième feuille, enfin (tout au plus primordium ne dépassant pas 0,15 mm), a souvent montré, en plus d'anomalies identiques à celles de la troisième feuille, un pétiole élargi en gouttière ou refermé en un tube.

L'état de la différenciation permet encore d'expliquer l'apparition sur une même feuille de deux types différents d'anomalies (§ A, 3) : en effet, l'étude sous la loupe montre qu'à un moment donné les divisions d'une feuille ne sont pas toutes également développées, et que les divisions de la foliole terminale sont formées avant les divisions de même ordre des autres folioles.

Enfin *l'allongement de la tige*, lorsque le bourgeon terminal a poursuivi son développement en donnant une nouvelle rosette de feuilles, s'est fait le plus souvent entre les feuilles *f* 3 et *f* 4. Ce qui semble indiquer que la région située sous le primordium est plus particulièrement susceptible de manifester cette réaction.

Ainsi, quelques divers que puissent être les phénomènes responsables des variations apparues dans les réponses au traitement, il semble que le degré de différenciation des organes en construction est l'un des facteurs déterminants.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1211.

*(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.)*

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude du méristème apical de* Rumex obtusifolius *D. C. aux différentes phases du développement.* Note de M^me **Yvonne Chabot-Jacquety**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Au cours des trois phases du développement : phase en rosette, phase d'allongement, et phase inflorescentielle, on constate des variations dans la forme de l'apex, dans l'aspect du méristème médullaire; les relevés de mitoses montrent une activité principalement latérale. Dans l'apex inflorescentiel, l'organogénèse est plus rapide et la zonation s'estompe.

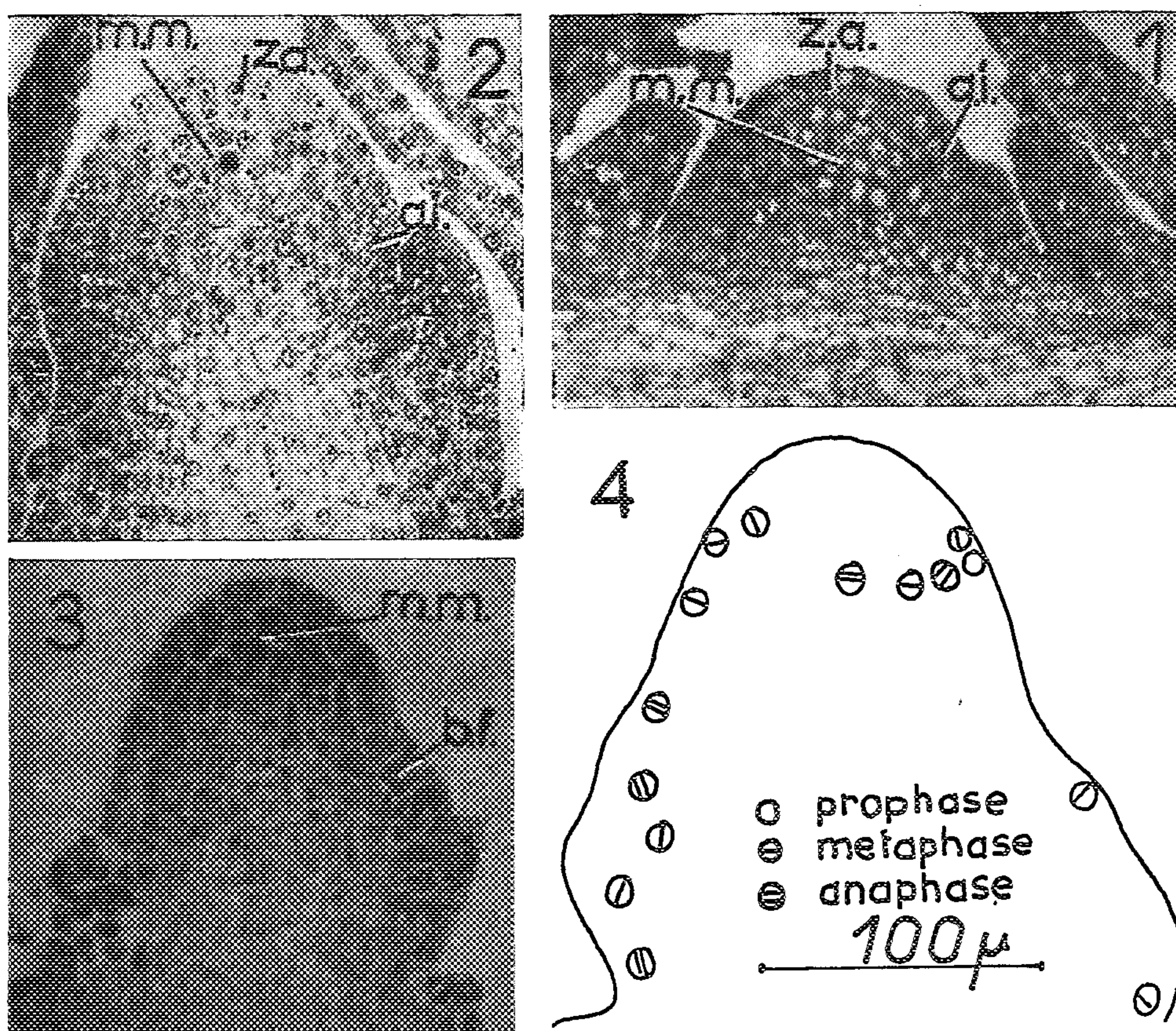
Nous avons précédemment décrit [1] comment le *Rumex obtusifolius* D. C. après avoir construit, durant une phase en rosette, un rhizome vertical à entre-nœuds courts et larges, édifiait une tige aérienne florifère durant la phase végétative d'allongement (phase intermédiaire préflorale) et la phase inflorescentielle.

A. Durant *la phase en rosette*, la croissance en largeur est prédominante et paraît se faire aux dépens de l'élongation. De plus, la parenchymatisation est précoce tant pour la moelle que pour les soubassements foliaires. Le point végétatif (*fig.* 1) se trouve au centre d'un large plateau entouré et dominé par les ébauches foliaires emboitées les unes dans les autres. Sa forme varie non seulement au cours d'un plastochrone, mais avec les saisons suivant l'aspect du méristème médullaire. En été et en automne c'est un dôme surbaissé : les cellules du méristème médullaire sont larges et disposées en files qui divergent dès le haut de l'apex sous la zone axiale apicale. En hiver et au printemps, les cellules du méristème médullaire sont plus hautes et plus étroites; leurs files, parallèles dans le haut, divergent plus bas, aussi le sommet est-il plus saillant.

L'initium occupe d'abord un secteur de l'anneau initial. Son étalement en un bourrelet autour de l'apex se fait rapidement aux dépens de la base de l'anneau initial; il débute par des divisions anticlines de l'assise épidermique donnant des cellules hautes et étroites. Les bourgeons axillaires n'apparaissent que tardivement quand les feuilles sont à l'état d'ébauche. A ce stade en rosette, le test de Brachet et les relevés de mitoses mettent bien en évidence la zonation. On retrouve le fonctionnement plastochronique de l'anneau initial, tel que le décrit Bersillon [2], comportant trois phases : initiation, régénération, repos. En effet, l'initium foliaire entame largement un secteur de l'anneau initial et les mitoses de régénération sont abondantes, les plastochrones sont longs et la feuille suivante s'initie après la naissance du bourrelet de la feuille précédente sans qu'il y ait eu besoin de régénération.

B. Au printemps, les pieds qui vont fleurir passent par une *phase végétative d'allongement* transitoire caractérisée par une activité mitotique et une élongation cellulaire plus importantes. Le point végétatif (*fig.* 2) se

trouve au sommet d'un cône et devient plus convexe; les cellules du méristème médullaire et de la moelle restent en files parallèles. L'apex grossit, mais cette augmentation de vigueur est masquée; elle ne se traduit pas par un accroissement du diamètre de la tige, car la croissance en longueur des entre-nœuds se substitue à une croissance en largeur. Les feuilles construites sont du même type que celles formées durant la




Coupes longitudinales de l'apex de *Rumex obtusifolius* (× 260).
Fig. 1. — Phase en rosette
(coloration par le vert de méthyle-pyronine contrôlée par le test de Brachet).
Fig. 2. — Phase végétative d'allongement préflorale (hématoxyline).
Fig. 3. — Phase inflorescentielle (vert de méthyle-pyronine).
a. i., anneau initial; z. a., zone axiale apicale;
m. m., méristème médullaire; b. f., bourgeon floral.
Fig. 4. — Superposition de relevés de mitoses
de cinq coupes longitudinales axiales d'un même point inflorescentiel.

phase en rosette et sont toujours réparties sur deux hélices; elles s'initient en entamant largement l'anneau initial, mais leurs bourgeons axillaires d'abord végétatifs puis floraux apparaissent plus tôt à l'aisselle de la feuille au stade primordium. La zonation est mise en évidence par le test de Brachet et les relevés de mitoses. Le fonctionnement plastochronique de l'anneau initial se maintient identique à celui de la phase en rosette.

C. *La phase inflorescentielle* se distingue morphologiquement de la précédente par ses formations axillaires purement florales (grappes de cymes et cymes). Les formations axillantes, toujours disposées suivant deux hélices, sont successivement des feuilles, des feuilles préflorales, et des bractées. L'apex continue de s'accroître un certain temps puis diminue de volume; il ne produit pas de fleur terminale mais cesse de fonctionner en se parenchymatisant. Le méristème médullaire très actif a ses cellules groupées en forme de lentilles allongées situées très haut sous une zone axiale apicale par la même réduite. La réduction à quelques cellules de cette zone rend délicate la mise en évidence d'un anneau initial par le test de Brachet (*fig.* 3). Cependant l'activité mitotique qui est importante reste principalement latérale comme le montrent les relevés de mitoses (*fig.* 4). Les différentes phases du fonctionnement plastochronique sont difficilement discernables : l'activité organogène est grande et a lieu selon un rythme plus rapide; les plastochrones sont beaucoup plus courts. Les formations axillantes s'initient sur le flanc du sommet inflorescentiel en l'entamant plus légèrement, d'abord suivant un secteur réduit avant de l'enrourer complètement. Les bourgeons axillaires floraux naissent plus tôt, immédiatement au-dessus de l'initium foliaire ou bractéal. De plus, les cellules de la zone en écaille, qui isolent du reste de l'apex le bourgeon floral (petit massif très méristématique), sont courtes et larges comme le sont les cellules produites au moment de la régénération ou par l'initiation du bourrelet.

Sans doute, ce nouveau fonctionnement à un rythme particulièrement rapide et l'abondance de mitoses sont-ils en rapport avec l'établissement d'un nouvel état physiologique dans le sommet inflorescentiel.

(1) Y. Jacquety, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 481.
(2) Bersillon, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11, n° 16, 1955, p. 225-448.

*(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.)*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Croissance de* l'Aspergillus niger *en présence de chélateurs.* Note de MM. **Didier Bertrand** et **André de Wolf**, présentée par M. Paul Pascal.

Les chélateurs à un pH voisin de 7 bloquent les oligoéléments, inbibant la croissance initiale de l'*Aspergillus niger*. Mais les spores ayant l'équipement enzymatique nécessaire à la formation d'acide gluconique, sa production acidifie le milieu de culture non tamponné et les oligoéléments peuvent jouer leurs rôles dès pH 4.

Quoique la notion de chélation (où le métal est plus fortement lié que dans les complexes) soit relativement récente ([1]), les chélates sont actuellement très utilisés en physiologie végétale dans deux cas, qui de prime d'abord, semblent contradictoires : 1° pour bloquer un ou plusieurs oligoéléments; 2° comme source d'oligoéléments, y compris pour les végétaux supérieurs, spécialement pour le fer, dont le chélate permettrait le maintien en solution contrairement aux sels inorganiques facilement transformés en hydrate insoluble. Dans le but d'analyser ce qui se passe effectivement, nous avons employé l'*Aspergillus niger* dont le mécanisme de croissance en milieu synthétique commence à être bien connu. Parmi les agents de chélation, nous avons d'abord utilisé l'un des plus courant : le sel de sodium de l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) qui bloque, *in vitro*, l'aldolase de l'*Aspergillus niger* ([2]), enzyme indispensable. Les cultures sont faites à 34° dans des fioles de silice (20 ml de milieu) et sont ensemencées avec environ $10^5$ spores de même âge. Le milieu de culture renferme : saccharose, 5 %; nitrate de sodium, 4,05 g/l; phosphate bipotassique, 0,35 g/l, et en micromoles par litre : Mg (sulfate), 1000; Fe, 4,5; Zn, 3,8; Cu, 0,8; Mn, 0,46; Mo, 0,26; soit en tout pour les oligoéléments sensiblement 10 μmol; pH 6,7. Pour diminuer autant que possible les variations individuelles de cultures, les résultats sont déterminés statistiquement avec 60 cultures simultanées.

La présence d'EDTA dans le milieu de culture n'influe que très peu sur le maximum de poids du thalle sec. Mais si l'on étudie la croissance en fonction du temps pour des concentrations variables en EDTA on constate que les courbes sont sensiblement parallèles, le retard du début de croissance augmentant avec la concentration en chélateur. L'écart entre les portions « rectilignes » de ces courbes peut permettre de mesurer ce retard et si l'on trace la courbe exprimant ce retard, en fonction de la concentration en EDTA, on remarque qu'elle est formée de deux portions pratiquement rectilignes : l'une pour des concentrations variant de 0 à 90 μmol/l (1,4 j) et l'autre de pente plus faible pour les concentrations supérieures (3,7 j pour 1070 μmol, maximum utilisé). Ces résultats sont faciles à interpréter : la première branche de la courbe correspond au blocage temporaire, plus ou moins accentué, des oligoéléments et la deuxième

branche de la courbe à celle du magnésium. Le milieu de culture s'acidifie au cours du temps et le thalle ne commence à apparaître que vers pH 4. Or à ce pH les chélates des métaux et de l'EDTA sont facilement dissociés et les oligoéléments ne peuvent plus être considérés, ni comme chélatés, ni comme complexés.

La recherche des acides libérés dans le milieu tout au début de la culture [chromatographie de partage sur papier suivant Munier ([3])], nous a prouvé, après contrôle, qu'il ne s'agissait que d'acide gluconique, dont nous avions montré le rôle essentiel pour ce végétal ([4]). Comme cet acide ne peut provenir que de l'oxydation du glucose ([5]), on pouvait se demander ce qui se passerait si l'on remplaçait le saccharose par du fructose. Le phénomène reste le même, avec un retard un peu plus grand (1,9 j au lieu de 1,4 pour 90 μmol d'ETA/l); l'acide formé est toujours de l'acide gluconique. Or, le contrôle analytique du fructose employé prouve que s'il renferme du glucose, ce ne peut être que moins de 2,5 °/₀₀, quantité très inférieure à celle correspondant à l'acide gluconique formé. Donc les spores referment, outre de l'invertase et de la glucose aérodéshydrogénase (contenant du cuivre), les systèmes enzymatiques permettant le passage du fructose au glucose. De plus l'EDTA ne pénètre pas dans les spores, sinon la glucose-aérodéshydrogénase serait bloquée.

Si notre hypothèse sur le mécanisme d'action de l'EDTA est exact, l'acidification préalable du milieu de culture, par de l'acide chlorhydrique, qui n'est pas un métabolite, doit supprimer le retard de la croissance. C'est bien ce qui se passe : avec 180 μmol/l d'ETDA et un pH initial de 3,6 du milieu de culture avec fructose, le retard qui était de 2,2 j à pH 6,7 passe à 0,5 j. Ce retard résiduel s'explique par le fait que le nitrate est utilisé dès le début et libère dans le milieu de la soude qui neutralise l'acide gluconique et l'acide chlorhydrique, élevant ainsi un peu le pH au début de la culture.

Ces résultats permettent aussi d'interpréter ce qui se passe lorsque la culture est effectuée avec certaines sources de carbone pour lesquelles le démarrage de la croissance est très lent : ces sources de carbone agissent comme chélateurs au moins à pH voisin de 7. Nous avions ainsi montré qu'avec le sel de sodium de l'acide gluconique il n'y avait pas de formation de thalle, alors que sur l'acide lui-même l'organisme pousse très bien ([4]). En effet, le premier stade de la fermentation n'étant plus de l'acide gluconique, le milieu reste neutre lorsque le sel de sodium est utilisé comme source de carbone.

Obaton ([6]) en essayant de cultiver l'*Aspergillus niger* sur du mannitol avec du nitrate d'ammoniaque comme source d'azote, avait trouvé que la culture était très lente à démarrer. L'acidification préalable du milieu à pH 3,0 suffit pour avancer le départ de la culture de 4,5 j. Si sans acidifier le milieu, on utilise du nitrate de sodium comme source d'azote, il n'y a pratiquement pas de thalle formé, le milieu restant alors à un pH

voisin de la neutralité. Il faut acidifier pour observer une croissance.

Avec du glycérol et du nitrate d'ammonium, la culture ne débute qu'après 5,5 j. Après addition de 170 µmol/l d'EDTA le retard supplémentaire est de 6 j, alors qu'avec l'EDTA et à pH initial de 3,3 il n'y a plus de retard. Avec du nitrate de sodium comme source d'azote, la soude libérée tamponne le milieu, mais le pouvoir chélateur du glycérol diminuant très vite avec l'acidification, la culture finit par se développer. Cette expérience en présence de l'EDTA prouve que les spores de l'*Aspergillus niger* outre les enzymes déjà citées possèdent au moins à l'état potentiel, celles nécessaires à la transformation du glycérol en D-fructose-6-phosphate (voie de passage du fructose au glucose).

Enfin les oses eux-mêmes, ont en milieu neutre un certain pouvoir chélateur et l'acidification préalable du milieu diminue le temps de latence avant le début de la croissance du thalle, par suppression de la chélation.

Il est très vraisemblable que les mêmes types de phénomènes se retrouvent pour les autres végétaux. Ces observations permettent ainsi, en particulier, d'expliquer pourquoi en terrain très calcaire l'addition d'EDTA ne lève pas la carence en fer. En effet, ce métal passe alors d'un état insoluble à un état soluble mais inutilisable pour le végétal car fortement chélaté, alors qu'en terrain de pH moins alcalin le chélate formé est suffisamment dissociable pour pouvoir servir de source de fer.

(1) J. Bjerrum, *Metal ammine formation in aqueous solution*, Copenhague, 1941.
(2) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2213.
(3) R. Munier, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 852.
(4) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2984.
(5) D. Keilin et E. F. Hartree, *Biochem. J.*, 42, 1948, p. 221.
(6) F. Obaton, *Évolution du mannitol chez les végétaux, Thèse*, Paris, 1929.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Institut Pasteur, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Tumorisation des plantules de* Cuscuta gronovii *Willd par la colchicine et un inhibiteur tégumentaire de germination et de croissance. Nécessité d'un « conditionnement ».* Note (*) de Mme **Josette Tronchet**, présentée par M. Raoul Combes.

La colchicine, ainsi que l'inhibiteur extrait des graines de *Cuscuta*, peuvent produire des tumeurs sur des plantules de *Cuscuta gronovii* lorsque celles-ci sont « conditionnées » (maintenues horizontalement entre lame et lamelle pendant 3 h au moins).

Des plantules de *Cuscuta gronovii* Willd, âgées de plus de 2 jours et traitées par une solution de colchicine montrent une croissance normale, que la concentration de la solution employée soit de 0,01, 0,1 ou 1 %, et qu'elle soit introduite par le substrat ou par badigeonnage.

Nous avons, d'autre part, appliqué le même traitement à des plantules « conditionnées ».

Ce « conditionnement » consiste à maintenir les plantules horizontalement entre lame et lamelle pendant un temps au moins égal à 180 mn. Nous avons montré ailleurs ([1]), ([2]) que le maintien des plantules de *Cuscuta* dans une position horizontale ralentit fortement leur élongation.

La colchicine est appliquée, soit *avant* le « conditionnement » (par le substrat pendant 48 h), soit *pendant* (entre lame et lamelle), soit même *après* (par le substrat ou en badigeonnages).

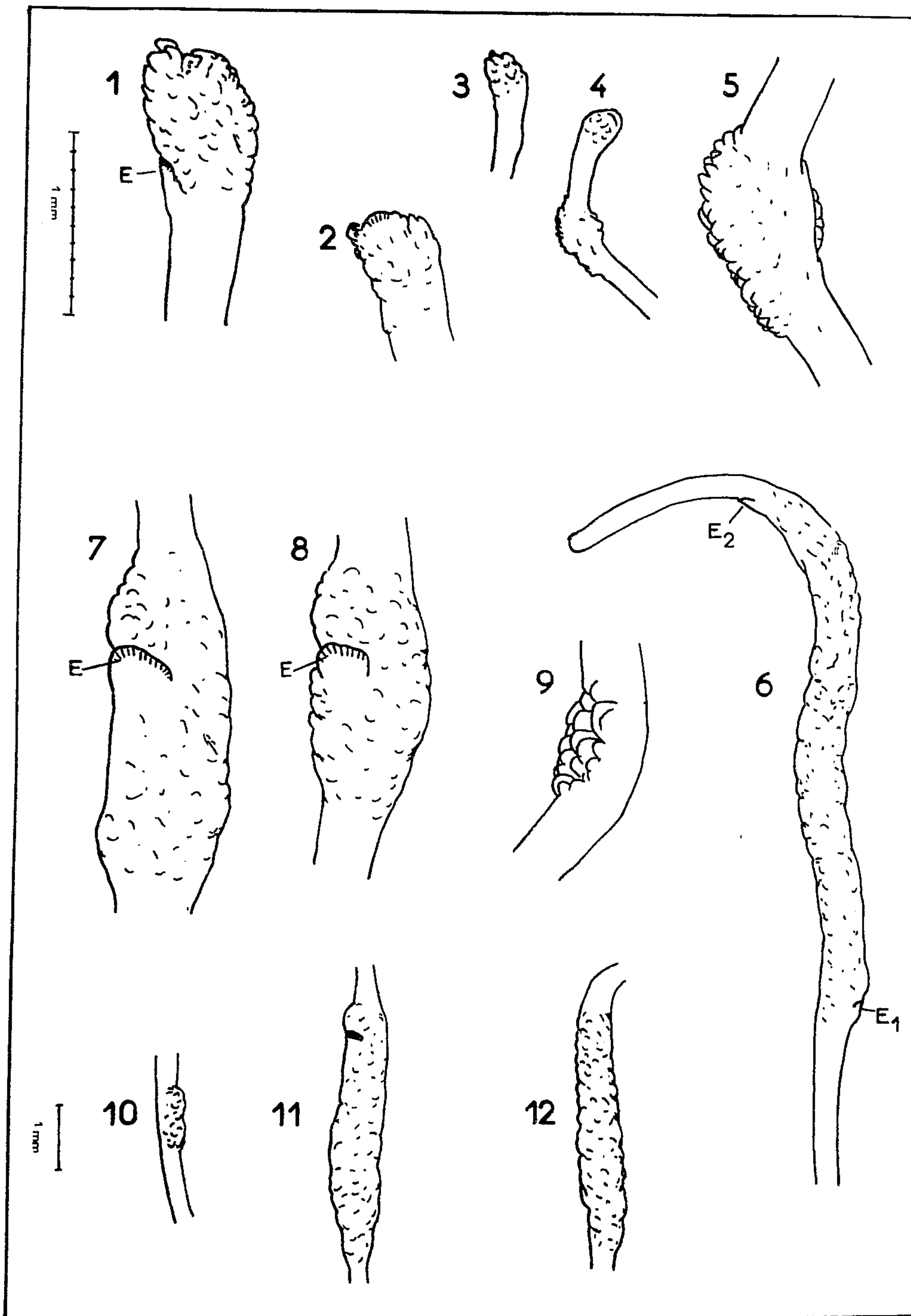
Sur de telles plantules on observe, soit une intumescence apicale (*fig.* 1 à 4), soit une ou plusieurs tumeurs apparaissant à différents niveaux (tumeurs en chapelet, ex. *fig.* 5 et 8, *fig.* 7 et 9, *fig.* 6, *fig.* 10, 11 et 12), les deux types pouvant coexister sur la même plantule. Les tumeurs apparaissent, suivant les séries d'essais, dans un délai de 12 à 120 h.

Nous avons également obtenu des tumeurs, sur des plantules de *Cuscuta* « conditionnées », en utilisant non plus de la colchicine, mais l'inhibiteur tégumentaire de germination et de croissance (ITGC) dont nous avons reconnu l'existence dans les graines de *C. gronovii* ([3]) et que nous avons retrouvé depuis dans d'autres espèces de *Cuscuta* ([4]).

Notons que l'ITGC (dont nous nous efforçons d'isoler par chromatographie le constituant actif) a également une action tumorisante pour d'autres plantes (*Helianthus annuus*, *H. tuberosus*, *Ricinus communis*, *Senecio Petasites*) lorsqu'il est introduit par piqûre, la blessure infligée à la plante constituant alors le « conditionnement ». Dans le cas des plantules de *Cuscuta gronovii*, une blessure ne suffit pas à permettre la tumorisation. De même, le seul « conditionnement » pour les plantules de *Cuscuta*, ou la seule piqûre pour les *Helianchus* et autres plantes essayées, n'induisent pas de formations tumorales.

Les tumeurs apicales intéressent les régions de mérésis et correspondent

aux classiques tumeurs-C. Les tumeurs en chapelet se forment sur des régions à auxésis pour des tissus ne comportant que des cellules à noyau quiescent.




*Cuscuta gronovii.* Régions tumorisées de plantules « conditionnées » et colchicinisées. 1, 2, 3, 4, tumeurs apicales; 4 à 12, tumeurs « en chapelet ». E, $E_1$, $E_2$, écailles foliaires.

Certaines cellules des plantules de *Cuscuta gronovii* acquièrent ainsi — sous l'action conjuguée du « conditionnement » et de la colchicine (ou de l'ITGC) — la faculté de produire des tumeurs. Cette faculté étant acquise, la tumorisation se produit *lorsque ces mêmes cellules devraient normalement entrer dans leur phase d'auxésis active*, c'est-à-dire au moment où la concentration en substance de croissance doit être optimale à leur niveau. L'allongement dans le sens longitudinal est alors remplacé par un grandissement sans direction privilégiée, qui donne naissance à des cellules géantes, plus ou moins sphéroïdes.

Cette sensibilisation à l'action de la colchicine (ou de l'ITGC) induite par le « conditionnement » pourrait consister en une dépolarisation des cellules, dépolarisation qui supposerait la destruction d'éventuels gradients intracellulaires.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 172.

(2) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2658.

(3) *Thèse*, Univ. Besançon, 1959 (sous presse dans *Ann. scient. Univ. Besançon*).

(4) Toutes les plantules sont cultivées sur sable fin humide, en lumière blanche continue (environ 2 500 lx) et température uniforme ($25 \pm 1^{\circ}$ C).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Activité de différentes radiations lumineuses sur la croissance des conidiophores fertiles et le déclenchement du rythme interne de zonations chez* Monilia fructicola. Note (*) de M. **Stephan Jerebzoff**, transmise par M. Henri Gaussen.

Les radiations ≦ 500 mμ provoquent, comme la lumière blanche, l'accélération de la croissance des conidiophores fertiles chez *M. fructicola*. Elles déclenchent le rythme journalier endogène de formation de zonations qui se poursuit pendant plusieurs jours à l'obscurité complète. Les radiations ≧ 500 mμ se montrent inactives sur l'un et l'autre phénomène.

J'ai déjà montré que, chez *Monilia fructicola*, la croissance pondérale des conidiophores fertiles est accélérée par la lumière, l'optimum étant obtenu en éclairement continu pour des intensités comprises entre 10 et 500 lx environ [8]. D'autre part, à la suite d'un seul éclairement de 12 h, un rythme journalier endogène de formation de zonations se manifeste, chez ce même organisme, pendant plusieurs jours à l'obscurité complète [9]. Le présent travail a pour but de préciser quelles sont les radiations de la lumière blanche actives sur ces deux phénomènes.

*Croissance, sous éclairement continu, au 6e jour de culture, de* M. fructicola *et de ses conidiophores fertiles, en fonction des différentes radiations du spectre visible.*
Le rapport du poids des conidiophores fertiles sur le poids total des cultures est aussi indiqué.

| N° et couleur du filtre. | Longueurs d'onde transmises (mμ). | Poids sec des fructifications (mg). | Poids sec total (mg). | Poids sec des fructifications sur poids sec total (%). |
|---|---|---|---|---|
| Témoin obscurité | – | 8,5 | 61,5 | 13,8 |
| Lumière blanche | 380-760 | 21,4 | 53,7 | 39,8 |
| 48 A bleu | 360-520 | 19,2 | 56,2 | 34,2 |
| 75 bleu vert | 450-540 | 22,5 | 57,6 | 39,0 |
| 74 vert doré | 505-580 | 8,2 | 62,7 | 13,0 |
| 73 vert bouteille | 550-610 | 8,7 | 64,8 | 13,4 |
| 21 jaune | >535 | 9,0 | 62,0 | 14,5 |
| 29 rouge | >605 | 8,8 | 63,8 | 13,8 |
| 89 B rouge sombre | >670 | 8,0 | 61,2 | 13,0 |
| 31 mauve | 315-500 / >590 | 20,2 | 57,8 | 34,9 |

Les conditions expérimentales ont déjà été décrites [10]. Les cultures, exposées pour la première fois à la lumière 48 h après le repiquage, ont été soumises, soit à un éclairement continu, soit à une photopériode unique de 12 h de lumière blanche, ou « monochromatique ». Des cultures témoins

étaient maintenues à l'obscurité complète pendant tout le temps de l'expérience. A l'aide du coefficient d'absorption des filtres Wratten utilisés, j'ai réglé l'énergie émise par une radiation donnée, de telle sorte qu'elle corresponde à celle fournie par la lumière blanche qui permet une croissance optimale des fructifications : 10 à 100 lx. Dans le tableau sont consignés, les caractéristiques des différents éclairements appliqués de façon continue, et les principaux résultats obtenus sur la croissance et la formation des conidiophores fertiles de *M. fructicola.*

Ces faits montrent qu'un poids de conidiophores, sensiblement égal à celui qui est obtenu en lumière blanche, est fourni par les cultures soumises à des éclairements de courte longueur d'onde, bleu ou bleu vert, ou encore lorsque les radiations bleues et rouges sont combinées (lumière mauve). Dans tous les autres cas, la quantité de fructifications élaborées est égale à celle du témoin obscurité.

Le poids total des cultures n'est pas modifié par les différents éclairements et est identique à celui du témoin obscurité. Aussi le rapport poids sec des fructifications/poids sec total évolue-t-il de la même façon que le poids sec brut des conidiophores fertiles.

D'autre part, à la suite de l'application d'une seule photopériode de 12 h, une grande zonation et trois zonations subsidiaires apparaissaient si l'éclairement appliqué était blanc, bleu, bleu vert ou mauve. La période du rythme interne a été trouvée égale à 24 h environ pour l'ensemble de ces cas. Les éclairements verts, jaune et rouges se sont révélés inactifs.

Il ressort de l'ensemble de ces données que les radiations lumineuses qui agissent sur la croissance des conidiophores fertiles sont semblables à celles qui déclenchent le rythme interne de zonations, chez *M. fructicola.* Les radiations de courte longueur d'onde, $\leq 500$ mμ, jouent le même rôle que la lumière blanche : elles provoquent l'augmentation du poids de fructifications élaborées en accélérant surtout le passage de la forme hyphe mycélienne à la forme conidiophore; elles déclenchent le rythme interne de formation de zonations sans perturber la durée de la période, qui reste égale à 24 h environ dans tous les cas.

Les radiations $\geq 500$ mμ, employées seules, ne stimulent pas la croissance des fructifications et ne provoquent pas la formation de zonations chez *M. fructicola.* De plus, lorsque les radiations rouges sont combinées aux bleues (lumière mauve), les réactions sont celles données par les cultures soumises aux radiations bleues. Les radiations de grande longueur d'onde se montrent donc inactives, dans les conditions expérimentales utilisées.

En comparant les réactions de notre champignon à celles d'autres organismes, il apparaît que le spectre d'action de la lumière sur la croissance des conidiophores fertiles chez *M. fructicola* diffère de celui de plusieurs *Aspergillus* et *Penicillium* ([13]), chez lesquels toutes les radiations, bleu, vert, jaune, sont actives, à l'exception du rouge. Le spectre actif

sur notre champignon est plutôt comparable à celui qui influe sur l'élongation des conidiophores d'*Aspergillus giganteus* ([6]).

Sous des héméropériodes de 12 h, le rôle actif de la lumière blanche dans la formation des zonations chez certains champignons a été attribué, soit aux radiations de courte longueur d'onde ([7]), ([12]), soit aux radiations oranges, rouges ou bleues ([5]), ([11]). *M. fructicola* se classe avec les champignons étudiés par Sagromsky ([12]).

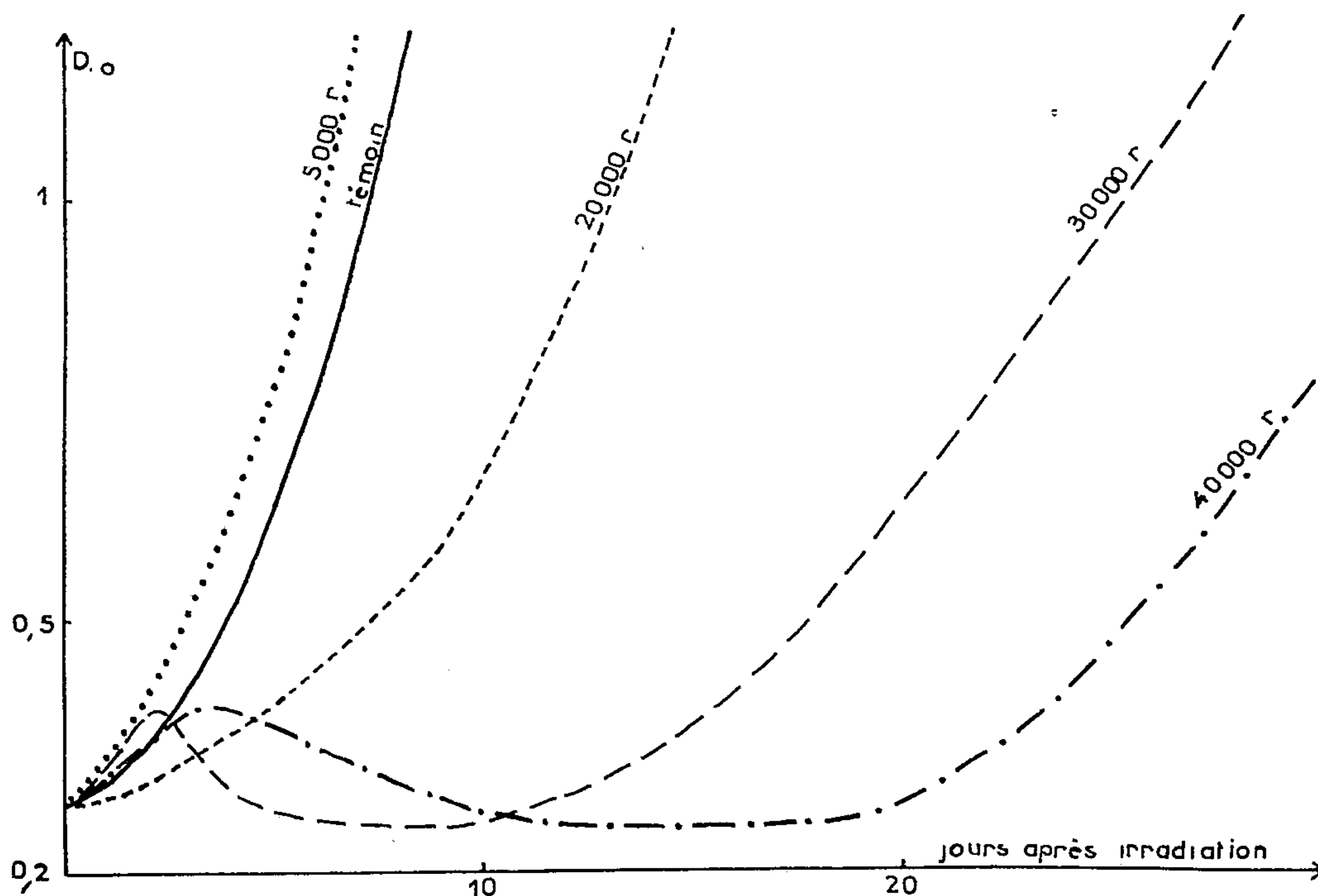
Enfin, Bünning et Könitz ([2]) trouvent que le déclenchement de rythmes journaliers endogènes, sous l'effet d'une photopériode, est dû, le plus souvent, aux radiations rouges. L'exemple de *M. fructicola* montre que son rythme endogène peut être induit par des radiations lumineuses de courte longueur d'onde. Le cas de cet organisme présente des points communs avec les faits observés chez *Paramecium* ([4]), *Oedogonium* ([1]) ou *Phaseolus* ([3]) où les radiations bleues jouent, le plus souvent avec d'autres radiations, un rôle actif sur l'apparition ou la régulation des rythmes journaliers endogènes étudiés.

(*) Séance du 15 février 1960.

([1]) F. Buhnemann, *Planta, Allem.*, 46, 1955, p. 227-255.
([2]) E. Bünning et W. Könitz, *Naturwiss.*, 17, 1957, p. 472.
([3]) E. Bünning et L. Lörcher, *Naturwiss.*, 44, 1957, p. 568.
([4]) E. L. Ehret, *Anat. Rec.*, 111, 1951, p. 112.
([5]) V. Gallemaerts, *Rec. Inst. Bot. Leo Errera*, 8, 1911, p. 213-223.
([6]) E. B. Gardner, *Trans. New York Acad. Sc.*, 17, 1955, p. 476-490.
([7]) G. G. Hedgecock, *Rept. Mi. Bot. Gard.*, 17, 1906, p. 115-117.
([8]) S. Jerebzoff, *Bull. Soc. Hist. Nat. Doubs*, 1958 (sous presse).
([9]) S. Jerebzoff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 976; 246, 1958, p. 1728.
([10]) *loc. cit.*
([11]) M. Munk, *Centralbl. f. Bakt. Abt.* II, 32, 1912, p. 353-375.
([12]) H. Sagromsky, *Flora*, 139, 1952, p. 560-564.
([13]) E. S. Tatarenko, *Mikrobiologia*, 23, 1954, p. 29-33.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des rayons X sur la croissance de cultures d'un organisme chlorophyllien unicellulaire* : Scenedesmus crassus *Chod.* (*Algue chlorophycée*). Note (*) de MM. **Roland Gilet** et **Paul Ozenda**, présentée par M. Louis Néel.

L'action des rayons X sur des microorganismes hétérotrophes (levures, bactéries) a fait l'objet de nombreux travaux. Par contre, cette action sur les microorganismes chlorophylliens a été peu étudiée en comparaison des possibilités qu'on peut en attendre. C'est pourquoi nous avons entrepris ce travail sur *Scenedesmus crassus* Chod., algue chlorophycée unicellulaire,




vivant isolée ou en coenobes de deux à quatre individus. La souche nous a été fournie par l'algothèque du Muséum National d'Histoire naturelle.

Les conditions de culture sont les suivantes : 20 ml d'un milieu purement minéral dans chaque erlenmeyer de 100 ml bouché au coton; cultures placées dans une atmosphère à 26° C et à 70 % d'humidité relative pour réduire les pertes par évaporation. Chaque culture reçoit de tubes « phytorel » un éclairement continu variant de 800 à 1 800 lx selon les positions successives qu'elle occupe; pas d'agitation, mais une remise en suspension chaque deux jours lors des mesures. La croissance des populations d'Algues est suivie par turbidimétrie à l'aide d'un spectropho-

tomètre. Le pigment des cellules entre pour 1/3 environ dans la valeur de la densité optique mesurée.

Les cultures sont irradiées dans le milieu normalement aéré où elles devront se développer. Nous avons vérifié que l'irradiation ne modifie en rien les possibilités de développement que le milieu offre aux algues.

Les conditions d'irradiation sont les suivantes : générateur X à anticathode de tungstène, tension de crête 160 kV; courant de filament : 12 mA. Les erlenmeyers sont placés au plus près de la fenêtre du tube qui représente un filtre de quelques millimètres d'aluminium. Le débit du générateur est réglé à 2 000 r/mn, la dosimétrie précise étant effectuée par ailleurs avec 20 ml d'une solution de sulfate de fer placée dans les mêmes conditions que les cultures.

Durant l'irradiation, les cultures atteignent en 20 mn environ la température d'équilibre de 36° C (la température a été suivie au sein du liquide avec un thermomètre à thermistor). A noter que le même échauffement sans irradiation provoque une légère stimulation de croissance.

Nous caractérisons nos expériences par la dose *d'exposition intégrée*, qui est donnée en une seule fois (temps d'exposition allant de 2 à 80 mn).

Le graphique schématise les résultats de 15 séries d'expérience portant au total sur 200 cultures. Par rapport aux témoins, après irradiation à 5 000 r, le taux de croissance des algues est augmenté mais d'une manière non significative (résultats non encore statistiquement établis, et il sera nécessaire de tenir compte de l'action stimulatrice de l'échauffement signalée plus haut). Entre 5 000 et 20 000 r, par contre, le taux de croissance est inférieur à celui des témoins.

A partir de 25 à 35 000 r, la croissance se poursuit dans les quelques jours qui suivent l'irradiation, puis elle cesse. La densité optique des cultures décroît alors un peu, ce qui est en relation avec la décoloration de nombreuses cellules; cette dernière est due à une diminution générale du taux de chlorophylle, car les solutions acétoniques, irradiées ou non, de pigments extraits d'algues irradiées ou non, présentent de 4 000 à 9 000 Å des courbes d'absorption identiques. L'inhibition se poursuit durant une quinzaine de jours après l'irradiation, puis le taux de croissance reprend une valeur voisine de celle des témoins.

La dose de 30 000 r joue le rôle d'une sorte de seuil du phénomène puisque les courbes de croissance des cultures soumises à des doses nettement plus fortes conservent la même forme avec des durées d'inhibition de croissance augmentant peu avec les doses (17 jours pour 40 000 r, 27 jours pour 80 000 r, 39 jours pour 160 000 r).

Une étude du métabolisme des algues irradiées a été entreprise pour rechercher une interprétation de ces faits. Mais nous pouvons remarquer que le ré-ensemencement des cultures, dès la fin de l'irradiation, à l'aide de cellules fraîches, donne lieu à une courbe de croissance normale. Par

conséquent, l'effet inhibiteur n'est pas dû à la libération de produits toxiques par les cellules atteintes et porte sur l'aptitude à la division des cellules.

Nous cherchons également à déterminer dans quelle mesure les durées d'inhibition dépendent des conditions de culture (milieu employé, température, éclairement, tension en oxygène).

(*) Séance du 15 février 1960.

*(Laboratoire de Biologie végétale du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)*

MICROBIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur les interactions entre les aminotriazines herbicides et la microflore bactérienne tellurique.* Note (*) de MM. **Jacques Pochon**, **Pierre Tardieux** et Mme **Madeleine Charpentier**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Dans les conditions expérimentales réalisées (contact de trois semaines, en pots) aucune interaction directe importante ne semble exister entre les herbicides testés et la microflore bactérienne tellurique.

L'un des problèmes majeurs posés par l'emploi des herbicides est de savoir si, outre leur action phytocide, ils n'en possèdent pas une sur les germes du sol, germes dont on sait le rôle essentiel dans la biologie et la fertilité de celui-ci. Chaque famille chimique d'herbicide demande évidemment une étude particulière; nous envisageons ici celle des aminotriazines pour lesquelles nos connaissances, sur ce point, sont encore très incomplètes.

Les substances éprouvées sont :

2-chloro-4.6-bis-éthylamino-*s*-triazine (simazine);

2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-*s*-triazine (atrazine);

2-chloro-4.6-bis-isopropylamino-*s*-triazine (propazine);

2-méthoxy-4.6-bis-isopropylamino-*s*-triazine (prometone).

Elles sont incorporées à des sols divers, dont le pH va de 5 à 7,8 et la teneur en humus de 0,30 à 1,75 °/₀₀, répartis en pots et à une concentration voisine de celle utilisée en pratique agricole (12 kg/ha). Les prélèvements sont soumis à l'analyse bactériologique trois semaines après l'incorporation.

Nous avons mesuré l'activité biologique globale par le dégagement de $CO_2$ (suivi pendant 15 jours à 28°) et par la numération de la microflore totale. Nous avons également apprécié l'activité des groupements bactériens fonctionnels suivants : fixateurs d'azote aérobies, ammonifiants, nitrificateurs, dénitrificateurs, cellulolytiques aérobies et amylolytiques, avec les techniques habituelles de notre laboratoire ([1]).

Quel que soit le type de sol et la substance éprouvée, aucune différence significative n'est notée entre les témoins et les échantillons traités (sauf, peut-être, une très légère stimulation des *Azotobacter* et inhibition des *Cytophaga* et *Cellvibrio*).

Nous avons donc cherché, en élevant progressivement les doses, l'existence possible d'un seuil toxique : ici encore, jusqu'à une concentration correspondant à 250 kg/ha, on ne peut trouver de différences entre sols traités et témoins.

On en peut donc conclure, dans nos conditions expérimentales, à l'absence

d'incidence directe importante des aminotriazines éprouvées sur la microflore tellurique.

Inversement, il fallait envisager l'existence de souches bactériennes capables de métaboliser ces substances, donc d'un processus biologique de leur dégradation dans le sol : nos recherches, en ce sens, ont jusqu'à présent infirmé cette hypothèse.

Il ressort de tous ces faits que les aminotriazines herbicides essayées n'ont que des interactions directes très restreintes avec la microflore bactérienne tellurique. Si une action tardive se manifestait, en champ, elle ne serait qu'indirecte, par élimination de l'effet rhizosphère de la végétation spontanée et par disparition de la couverture (ce qui pourrait être d'ailleurs le fait de n'importe quel herbicide), facteurs auxquels sont particulièrement sensibles certains sols fragiles pauvres en humus; enfouissement de matière organique et couverture artificielle (paillis, par exemple) permettent, on le sait, de lutter contre les effets néfastes de cette éventualité.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) J. Pochon, *Manuel technique d'analyse microbiologique des sols*, Masson, Paris, 1954.

ZOOLOGIE. — *Premiers stades de segmentation de l'œuf de* Chthamalophilus delagei *J. Bocquet-Védrine* (*Crustacé Rhizocéphale*). Note (*) de Mme **Jacqueline Bocquet-Védrine**, présentée par M. Louis Fage.

La segmentation de l'œuf de *Chthamalophilus* est totale et égale jusqu'au stade 4. On assiste ensuite à la séparation successive de deux quartettes de micromères, dont le premier se divise avant l'émission du second, l'embryon passant ainsi par les stades 8, 12 et 16. La gastrulation est épibolique.

L'étude embryologique de *Chthamalophilus* a été entreprise en vue de compléter la monographie de ce parasite et de permettre des comparaisons avec les Rhizocéphales, d'ailleurs peu nombreux, dont le développement est connu ou partiellement connu.

La présente Note a pour objet la description de la segmentation de l'œuf jusqu'au stade 16.

Après fixation des parasites au Bouin alcoolique, les œufs, extraits de la cavité incubatrice, ont été colorés *in toto* sur lame par l'hémalun de Mayer dilué à 10 %, et montés dans l'alcool glycérine.

L'œuf de *Chthamalophilus*, de forme sphérique, est du type hétérolécithique et mesure 45 à 50 μ de diamètre (*fig.* 1). Le pôle animal est occupé par un cytoplasme finement granuleux. Le vitellus, réparti en granulations régulières et réfringentes dans l'ovocyte, change d'aspect après la fécondation et apparaît alors sous forme de masses irrégulières de beaucoup plus grosse taille et de contour polygonal.

La segmentation est totale et égale jusqu'au stade 4.

Un plan méridien divise l'œuf en deux blastomères égaux, et correspond au plan de symétrie de la future cypris (*fig.* 2). Les deux moitiés de l'œuf ainsi définies subiront des divisions synchrones. Un second plan de division, également méridien, mais perpendiculaire au précédent, conduit à la réalisation d'un stade 4 dont tous les blastomères sont identiques (*fig.* 3).

Après le stade 4, la segmentation devient inégale.

Les quatre blastomères entrent simultanément en division. La direction des fuseaux étant méridienne, chacun sépare, du côté du pôle animal, un blastomère de petite taille, qui se superpose exactement à un macromère dans chaque quadrant. L'embryon au stade 8 comprend ainsi quatre macromères, surmontés d'un quartette de micromères (*fig.* 4).

La vague mitotique suivante n'affecte que les micromères, les macromères demeurant quiescents. Chacun des éléments du quartette se divise suivant un plan méridien, l'ébauche passant ainsi du stade 8 au stade 12 (*fig.* 5). Les mitoses ne sont pas toujours rigoureusement synchrones et l'on observe parfois un stade 10 intermédiaire. Les huit micromères issus de cette division forment, juste après l'achèvement de la cytodiérèse, une couronne de cellules arrondies qui coiffent le pôle animal. Mais à

mesure que les fuseaux de division et les asters s'estompent, les cellules se rapprochent et viennent s'ordonner suivant deux rangées de quatre, le plan sagittal étant dès lors manifeste.

L'émission par les macromères d'un deuxième quartette de micromères conduit à un stade 16 qui succède rapidement au stade 12. Les noyaux des quatre macromères situés à la surface de l'embryon, dans un même plan horizontal immédiatement inférieur à la calotte des micromères,

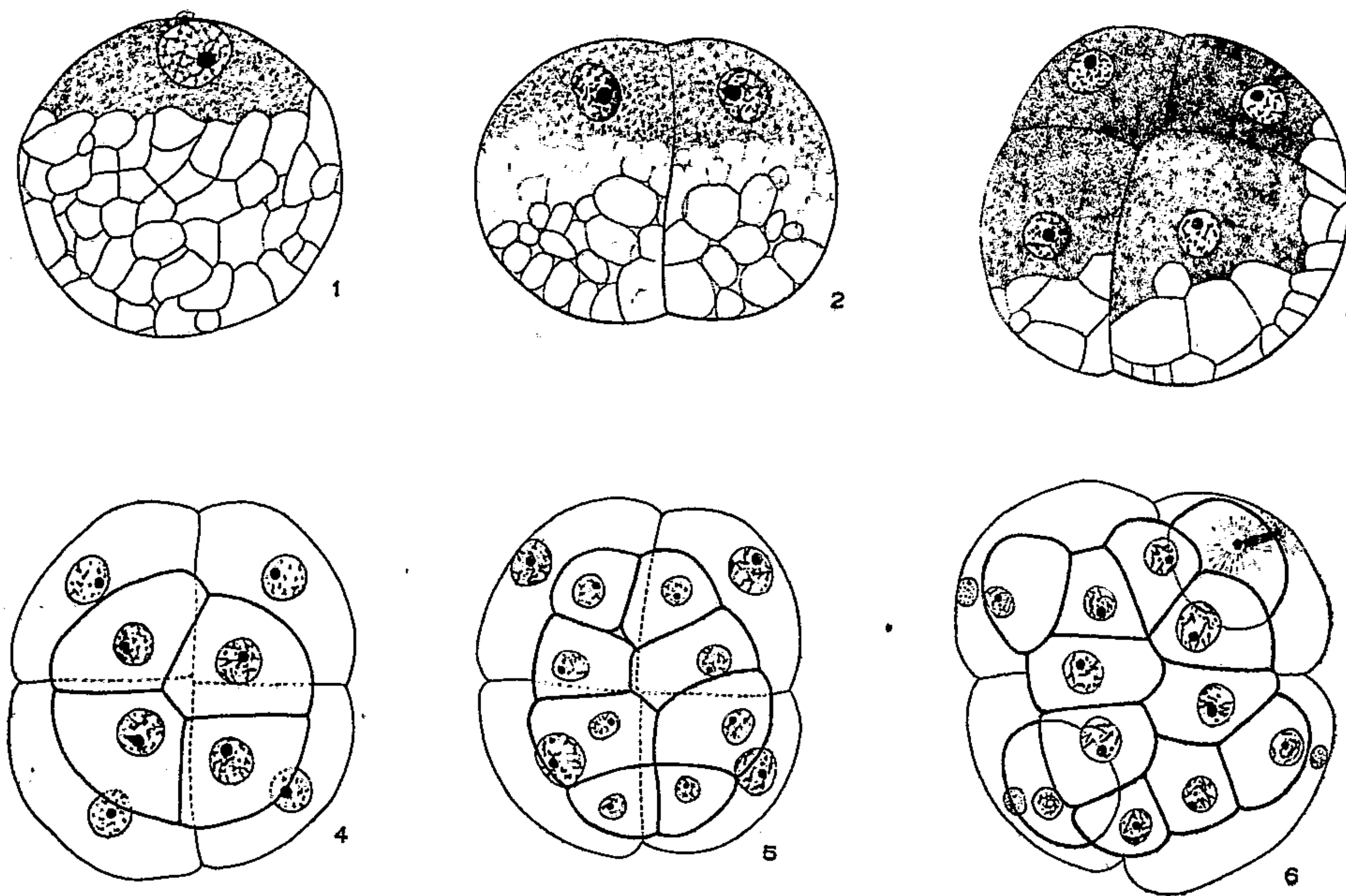



Fig. 1 à 6.
1. œuf indivis; 2. Stade 2, vue latérale;
3. Stade 4, vue de trois quarts; 4. Stade 8, vue polaire;
5. Stade 12, vue polaire; 6. Stade 16, vue polaire.

entrent en mitose, le plus souvent par groupes de deux. L'axe des fuseaux de division est contenu dans le plan bissecteur de chaque quadrant, le plan de segmentation étant horizontal. Chacun des éléments du deuxième quartette est un petit blastomère, situé au-dessus du noyau du macromère qui lui a donné naissance, et en alternance avec les descendants du premier quartette localisés dans le même quadrant (*fig.* 6).

Ce début de segmentation constitue l'amorce d'une épibolie complexe dont la description fera l'objet d'une Note ultérieure, et qui aboutit à la formation d'une gastrule pleine.

Potts, bien qu'il n'ait pu recueillir que des renseignements très incomplets sur l'embryologie de *Thompsonia*, a interprété la gastrulation de ce genre également comme épibolique.

Cependant, Smith chez *Peltogaster curvatus* ainsi que Shirase et Yanagimachi chez *Peltogasterella socialis*, considèrent la gastrulation comme étant

embolique. D'après ces auteurs, au-delà du stade 4, les divisions n'affecteraient plus le vitellus, un blastoderme se formant à la surface de l'œuf. Les plus expresses réserves doivent être faites sur cette interprétation.

En effet, les images fournies par les embryons de *Chthamalophilus* en fin d'épibolie, montrant les noyaux des macromètres reportés, du fait des divisions successives, au pôle végétatif et groupés au voisinage du blastopore sur le point de se fermer, présentent une identité complète avec les figures données comme début d'embolie par les auteurs [en particulier Shirase et Yanagimachi (3), p. 254, *fig.* 2 *d*]. Les difficultés que présente l'observation des noyaux des macromères, probablement interprétés ici comme des micromères en voie d'invagination, ont pu être à l'origine de cette erreur.

La différenciation du nucléus de *Chthamalophilus* est très comparable à celle des Peltogastéridés. L'embryologie précoce apporte également des arguments en faveur d'une parenté zoologique avec cette famille. Bien que l'éventail des comparaisons demeure étroit, l'origine commune des *Chthamalophilus* et des Peltogastéridés ne peut être mise en doute.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) G. Smith, *Fauna und Flora des golfes von Neapel*, 29, 1906.

(2) F. A. Potts, *Carnegie Inst. Pap. Dept. Mar. Biol.*, 8, 1915.

(3) S. Shirase et R. Yanagimachi, *Zoological Magazine*, 66, 1957.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

PHYSIOLOGIE. — *Maintien de la transmission synaptique dans le neurone géant d'Aplysie sans activation du soma ou en l'absence du soma.* Note (*) de M. **Ladislav Tauc**, présentée par M. Maurice Fontaine.

A. Bethe (1897) ([1]), dans une expérience délicate qui eut un grand retentissement, réussit à prouver que la présence du soma des neurones efférents n'est pas nécessaire pour que les mouvements réflexes de l'antenne du Crabe s'effectuent normalement. Ce résultat fut confirmé par J. Z. Young (1938) ([2]) pour la transmission axono-axonique du ganglion stellaire du Calmar. Nous avons tenté la même démonstration avec le neurone géant se trouvant dans le ganglion abdominal de l'Aplysie, en supposant que des contacts synaptiques existent au niveau de l'axone (Hanström, 1925) ([3]).

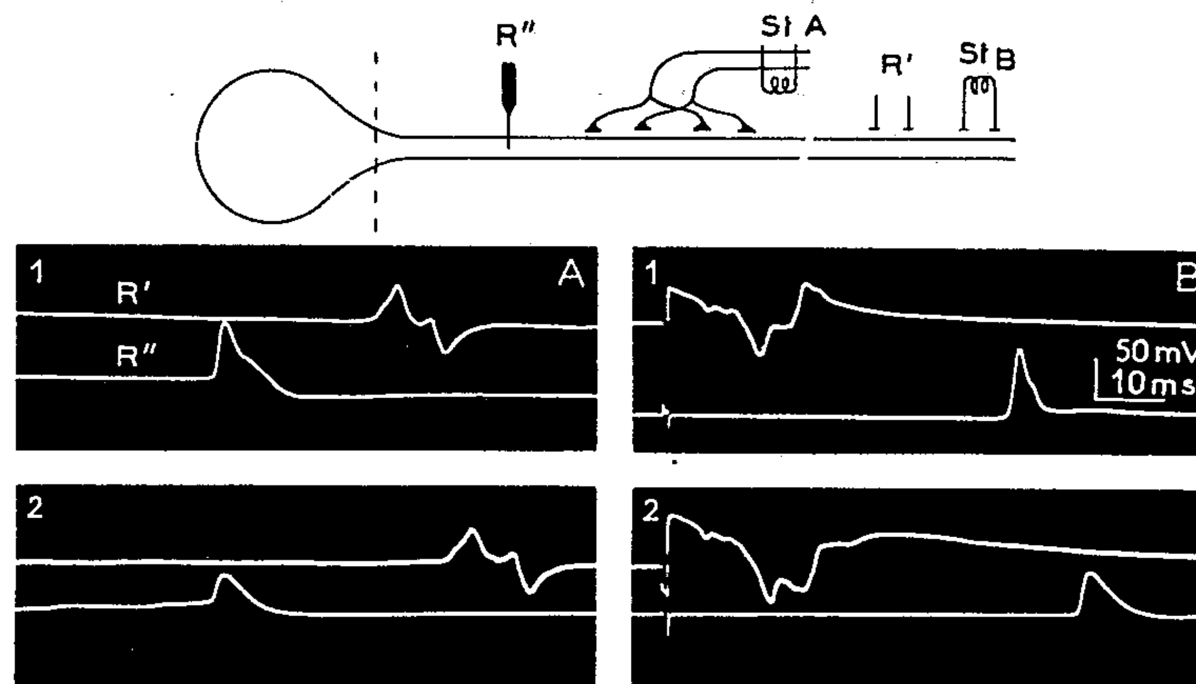



Fig. 1. — Réponses d'un neurone géant d'Aplysie à des activations synaptiques (St A) ou antidromiques (St B) et recueillies sur le connectif pleuro-viscéral droit (R′) ou avec une électrode intra-axonique (R″) à environ 600 μ du corps cellulaire. Celui-ci, intact en 1, est absent en 2 (ablation préalable). Noter que l'ablation du soma n'empêche pas la transmission, mais simplement diminue le potentiel de repos, augmente le temps de conduction et fait disparaître la bosse de la partie descendante du potentiel d'action (bosse interprétable comme répercussion sur l'axone de la décharge du soma). En A, l'artefact de stimulation se place en dehors du tracé. Les résultats d'activation antidromique démontrent que l'électrode R″ se trouve bien dans l'axone de la cellule géante.

Le soma de ce neurone, d'un diamètre de 300-700 μ, est placé à l'entrée du connectif pleuro-viscéral droit, dans lequel il envoie son axone (Tauc, 1957) ([4]); ce dernier étant la seule fibre de grand diamètre, son activité, sur un enregistrement effectué au moyen d'électrodes placées sur le connectif, se traduit par un potentiel d'action dont l'amplitude dépasse de loin celle des autres fibres de petit diamètre également présentes (*fig.* 1 et 2, R′).

Il est possible d'introduire une microélectrode dans l'axone géant à une faible distance du soma (600 μ dans la figure 1) et ainsi d'avoir un

témoin supplémentaire de la présence du réflexe, provoqué par la stimulation du connectif pleuro-viscéral gauche ou des nerfs viscéraux. Le contrôle de la présence de l'électrode dans l'axone est assuré par un stimulus-test (St B) et une réception antidromique.

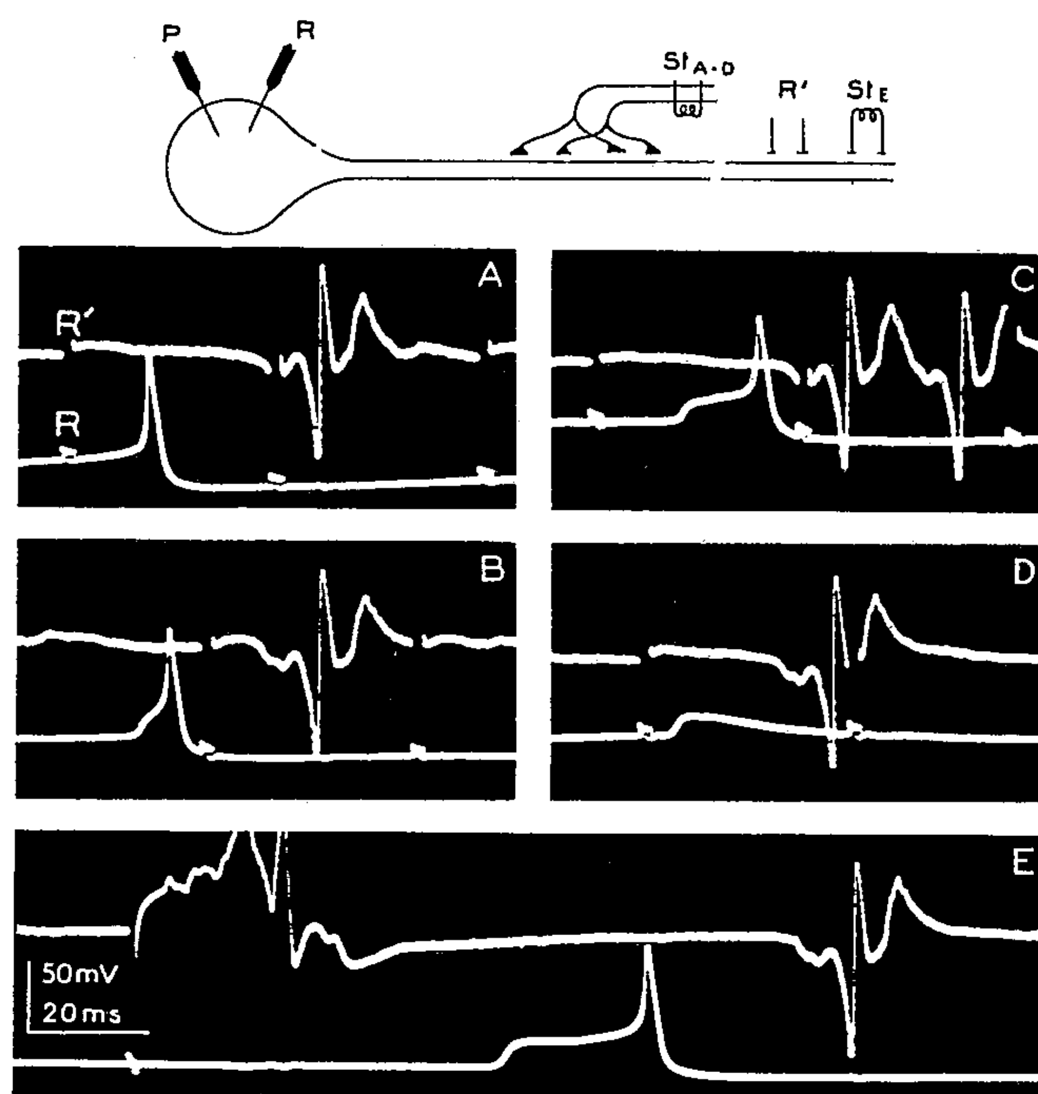



Fig. 2. — Activités du soma (R) géant d'Aplysie soumis à différentes polarisations de la membrane somatique. Tracés supérieurs (R'), décharge efférente du neurone, électrodes sur le connectif pleuro-viscéral droit à 12 mm du soma. De A à D, stimulations répétées (*voir* artefacts) d'une afférence (connectif pleuro-viscéral gauche, St A-D). Dans tous ces tracés, la réponse ne se produit qu'après une certaine sommation des effets de la stimulation répétée. En E, stimulation antidromique (St E). P, électrode servant à faire varier la polarisation.

A. Polarisation normale, réponse somatique simple.

B et C. L'hyperpolarisation fait apparaître une onde lente qui précède la décharge somatique. Noter en B que la latence du potentiel axonique (contrôlé par A) correspond au début de l'onde lente; il en est de même en C pour le premier potentiel d'action efférent, tandis que le second correspond à la décharge somatique, dont le retard a permis sa réémission.

D. Une hyperpolarisation plus forte empêche la décharge somatique, l'onde lente subsistant. Noter que le potentiel efférent est présent.

E. L'activation antidromique fait apparaître une décharge somatique tardive provoquée par la décharge préalable du segment d'axone proche (l'onde lente en témoigne) et une réponse récurrente est enregistrée. Noter l'analogie de ce tracé et de celui de l'activation orthodromique retardée (C).

Dans ces conditions, il est simple d'effectuer l'ablation du soma et de constater que le réflexe a toujours lieu. L'opération dépolarise nettement la région axonique proche et la forme du potentiel d'action axonique change (dans la figure 1, comparer A 1 R″ et A 2 R″), mais la transmission reste

possible pendant plusieurs dizaines de minutes, malgré l'absence du soma (*fig.* 1, A 2).

Une méthode moins directe, mais qui évite la destruction du soma, permet d'aboutir aux mêmes conclusions. Dans des conditions normales de polarisation du neurone, une électrode introduite dans le soma montre un potentiel d'action dont l'aspect simple (*fig.* 2 A, R) ne permet pas de conclure à la précession d'une réponse axonique. Cependant il est possible de dissocier les réponses axonique et somatique et même de supprimer cette dernière, en élevant le seuil du soma par une hyperpolarisation de valeur critique imposée à la membrane. La stimulation par voie synaptique fait alors apparaître dans le soma, soit une onde lente (*fig.* 2 D), dont nous savons par ailleurs (4) qu'elle représente une répercussion électrotonique d'un potentiel d'action axonique, soit cette même onde surmontée d'un potentiel d'action somatique (*fig.* 2 B et C). L'aspect de ces réponses est identique à celui des réponses pouvant être enregistrées dans le soma stimulé par voie antidromique (*fig.* 2 E).

Les tracés supérieurs (R′) des enregistrements de la figure 2 représentent l'activité de l'axone de ce même neurone géant à une distance d'environ 12 mm du soma (*voir* schéma). La présence d'un potentiel d'action à cet endroit est une preuve de ce que le neurone a réussi à élaborer un influx propagé efférent. L'analyse de ces tracés montre clairement que l'influx efférent est initié même en l'absence de la réponse somatique (*fig.* 2 D). Cependant, si cette dernière a lieu sur l'onde lente avec un faible temps de latence (*fig.* 2 B, R), l'aspect de l'influx efférent reste identique. Par contre, si ce temps de latence atteint plusieurs millisecondes, donc dépasse le stade réfractaire du potentiel d'action axonique, la réponse somatique est capable d'activer de nouveau la région axonique proche et un deuxième influx efférent a lieu (*fig.* 2 C).

Nos données sont donc en accord avec celles de Bethe et de Young. A leur sujet, rappelons les constatations plus modernes de Fuortes et coll. (1957) (5) et Coombs et coll. (1957) (6), qui considèrent que la décharge du soma d'un neurone moteur spinal n'est pas nécessaire pour l'initiation d'une décharge efférente. En outre, elles apportent une preuve physiologique de ce que, dans le neurone géant, les contacts synaptiques sont situés principalement sinon exclusivement sur une région axonique plus ou moins proche du soma.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) A. BETHE, *Arch. mikr. Anat.*, 50, 1897, p. 629.
(2) J. Z. YOUNG, *Proc. Physiol. Soc. J. Physiol.*, London, 93, 1938.
(3) B. HANSTRÖM, *Acta Zool.*, 6, 1925, p. 183.
(4) L. TAUC, *J. Physiol.*, Paris, 49, 1957, p. 973.
(5) M. G. F. FUORTES, K. FRANK et M. C. BECKER, *J. gen. Physiol.*, 40, 1957, p. 735.
(6) J. S. COOMBS, D. R. CURTIS et J. C. ECCLES, *J. Physiol.*, London, 139, 1957, p. 232.

*(Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S., Paris et Institut de Biologie marine d'Arcachon.)*

PHYSIOLOGIE. — *A propos de l'évolution et du siège des échanges d'eau entre compartiment liquidien maternel et produits de conception en fonction du stade de gestation dans la grossesse humaine.* Note (*) de MM. **Maurice Grynfogel** et **Albert A. Plentl**, présentée par M. Albert Policard.

La circulation du liquide amniotique est présente dès la 12e semaine. Les échanges d'eau entre mère et fœtus progressent de 100 ml/h à la 12e semaine à 3 500 ml/h à terme, élévation parallèle à l'augmentation du poids fœtal. Le rôle du fœtus dans les échanges d'eau entre mère et liquide amniotique croît régulièrement, atteignant à terme 40 %. La voie principale de passage est le cordon ombilical.

L'existence démontrée d'une véritable circulation du liquide amniotique avec échanges rapides et réciproques entre les trois compartiments liquidiens de l'organisme gravide (se chiffrant environ à 3,5 l/h à terme) soulève l'importante question de l'évolution de ces échanges en fonction du stade de grossesse.

On a pu étudier ce problème dans trois séries d'expériences où des indications obstétricales d'avortement thérapeutique au cours de stades précoces de gestation (12, 15, 15 et 20 semaines) ont permis par hystérotomie vaginale : 1° d'avoir accès au compartiment amniotique; 2° de déterminer par prélèvement de divers viscères de fœtus non viables la concentration isotopique en vue de préciser le lieu des échanges d'eau.

On a présenté dans un travail précédent [1] les règles théoriques permettant le calcul des taux de transfert à l'aide de traceurs isotopiques (oxyde de deutérium et oxyde de tritium) dans le système hydrodynamique à trois compartiments que représente l'organisme gravide humain.

Tableau I.

*Évolution des six taux d'échanges en fonction de l'âge de la grossesse.*

Les chiffres de chaque colonne sont en millilitres par heure.
L. A., liquide amniotique; M, mère; F, foetus.

| Semaines... | 12. | 15. | 15. | 20. | 30. | 38. | 40. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| F → M | 111 | 259 | 222 | 444 | 1 475 | 3 300 | 3 682 |
| M → F | 100 | 302 | 256 | 459 | 1 619 | 3 445 | 3 657 |
| F → L. A. | 2,5 | 70 | 77 | 101 | 150 | 295 | 149 |
| L. A. → F | 11 | 37 | 38 | 78 | 164 | 285 | 165 |
| L. A. → M | 64 | 107 | 97 | 103 | 160 | 200 | 247 |
| M → L. A | 72 | 79 | 66 | 99 | 167 | 189 | 265 |

On a également décrit une méthode indirecte de détermination de la courbe de concentration fœtale par injection différemment minutée de deux traceurs permettant par analyse du sang du cordon en fin d'expérience, d'obtenir deux points intermédiaires au zéro et à l'infini théorique définissant l'allure précise de cette courbe [2].

Les deux conditions du calcul des taux de transfert sont en effet : 1° l'existence d'un état stable où les entrées égalent les sorties; 2° l'accès séparé des deux compartiments.

On sait que le fœtus à terme transporte 40 % de l'eau allant du liquide amniotique au compartiment maternel ([2]). Le fœtus joue au cours de l'évolution de la grossesse un rôle progressivement croissant.

Les échanges d'eau se faisant entre liquide amniotique et organisme maternel sont sensiblement du même ordre de grandeur que les échanges de la mère au fœtus dans les stades précoces de grossesse (*voir* tableau I).

A la douzième semaine de gestation, l'échange entre liquide amniotique et fœtus est petit comparé à l'échange direct entre liquide amniotique et mère :

Liquide amniotique → Fœtus (11 ml/h);

Liquide amniotique → Mère (64 ml/h).

Malgré la différence observée, on peut cependant affirmer que cette voie existe dès ce stade et que le fœtus joue déjà un rôle dans les échanges. On observe une augmentation progressive des échanges d'eau au cours de la progression de la grossesse et ceci jusqu'à terme, ce qui est en désaccord avec le déclin observé à terme par d'autres auteurs, attribué à une sénescence placentaire ([3]).

La quantité d'eau échangée entre mère et fœtus passe de 100 ml/h à la douzième semaine, à 3 500 ml/h à terme. Cette élévation paraît être proportionnelle à l'augmentation du poids fœtal.

*Lieu d'échange* (*tableau II*). — Les analyses de deutérium et de tritium des viscères de quatre fœtus non viables montrent une équilibration de concentration isotopique presque complète dans une période de 20 à 30 mn.

TABLEAU II.

*Concentration en isotopes de différents viscères.*

(La concentration de chaque isotope est arbitrairement établie à 100 dans le sang du cordon. Les valeurs de tritium et de deutérium représentent la concentration isotopique obtenue 30 et 120 mn respectivement après l'injection de deux traceurs.)

| | Tritium 30 mn après injection. | Deutérium 120 mn après injection. |
|---|---|---|
| Sang du cordon | 100 | 100 |
| Gelée de Wharton | 182 | – |
| Urine | 31 | 70 |
| Estomac | 45 | 50 |
| Poumon | 66 | 72 |
| Placenta | 45 | 48 |

C'est ainsi que 30 à 120 mn après l'injection respective des deux traceurs dans le liquide amniotique, la concentration isotopique de l'urine fœtale était de 30 et 71 % de celle du sang du cordon, ce qui représente une

preuve incontestable de l'activité fonctionnelle du rein fœtal et ceci dès la douzième semaine de gestation.

Les concentrations des différents viscères étaient à peu près équilibrées, toujours moindres que le sang du cordon à l'exception de la gelée de Wharton qui, elle, avait d'une façon constante une concentration plus élevée que celle du sang du cordon ou du tissu placentaire, plus basse cependant, que celle du liquide amniotique en fin d'expérience.

On admet généralement que la résorption du liquide amniotique se fait par déglutition fœtale ou absorption alvéolaire pulmonaire. S'il en était ainsi, on aurait dû assister à une élévation graduelle et continue de la concentration isotopique dans l'estomac ou le poumon, concentration qui devrait être supérieure à celle du sang du cordon.

Or, ce n'était pas le cas; le seul tissu présentant une concentration isotopique plusieurs fois plus élevée que le sang du cordon étant la gelée de Wharton, il est donc très vraisemblable que la majorité des échanges d'eau entre liquide amniotique et fœtus se font à ce niveau.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) A. A. Plentl et M. J. Gray, *Proceedings Soc. Exp. Biol. Med.*, 87, 1954, p. 595-600.

(2) D. L. Hutchinson, M. J. Gray, A. A. Plentl, H. Alvarez, R. Caldeyro-Barcia, B. Kaplan et J. Lind, *J. Clin. Inv.*, 38, 6, 1959, p. 971-980.

(3) L. B. Hellman, L. B. Flexner, W. S. Wilde, G. J. Vosburgh et UI-K. Proctor, *Amer. J. Obst. Gyn.*, 56, 1948, p. 861.

(*Department of Obstetrics and Gynecology, Columbia University, New York.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur la sécrétion œstrogénique du corps jaune de la Ratte recevant divers androgènes.* Note de M. **Jean-Jacques Alloiteau** et Mlle **Germaine Acker**, présentée par M. Robert Courrier.

Tous les androgènes n'ont pas, comme la testostérone, la propriété de faire sécréter un œstrogène par le corps jaune.

Pour assurer sa fonction primordiale : la sécrétion de progestérone, le corps jaune (C. J.) a, au moins chez la Ratte, besoin de prolactine. Après hypophysectomie, il n'élabore donc plus de progestérone, mais, en présence de propionate de testostérone (P. T.), il sécrète un œstrogène, probablement par transformation de l'androgène en œstrogène ([1]). Cette fonction œstrogénique n'est pas l'apanage du C. J. non fonctionnel : chez la Ratte intacte recevant du P. T., les C. J. prennent le type gestatif et le vagin, très mucifié, indique la présence d'un œstrogène dont l'origine doit relever du même mécanisme; en effet, après transfert de l'hypophyse dans le rein, le P. T. ne provoque la même mucification intense que si des C. J. (ici fonctionnels) sont présents ([2]). Cette aptitude à sécréter de l'œstrogène en réponse au P. T. paraît très générale; nous l'étendrons bientôt à d'autres types de C. J. fonctionnels.

Dès lors, il nous a paru souhaitable de savoir si d'autres androgènes ont aussi la faculté de révéler la fonction œstrogénique du C. J.

*Matériel et méthodes.* — On utilise des rattes à hypophyse transférée dans le rein depuis une semaine au moins; avant tout traitement, on examine les ovaires qui, tantôt contiennent de beaux C. J., tantôt en sont totalement dépourvus. Lorsque des C. J. sont présents, ils sécrètent de la progestérone qui, comme certains androgènes d'ailleurs, ne donne une mucification vaginale de type gestatif qu'en présence d'œstrogène. On considère donc ce type de mucification comme un signe de sécrétion œstrogénique.

Pour chaque substance, le premier essai consiste en neuf injections quotidiennes de 1 mg (dans 0,2 ml d'huile de sésame) à des animaux porteurs de C. J. Si aucune mucification n'apparaît, l'essai est tenu pour définitivement négatif. S'il y a une belle mucification, il faut s'assurer qu'elle n'est pas un effet propre direct de la substance sur le vagin : on injecte donc les mêmes doses à des rattes sans C. J., recevant éventuellement en même temps 1 ou 2 mg de progestérone par jour. Lorsque l'essai à 1 mg a été positif, un autre est fait à la dose de 100 μg par jour pendant 9 jours; ce procédé peut avoir l'inconvénient de négliger éventuellement de faibles activités œstrogéniques du C. J., mais il a l'avantage certain d'éliminer des erreurs dues à des impuretés (au maximum 5 %). Le P. T. étant totalement inactif à 5 μg, il faudrait, pour qu'elles inter-

viennent, que les impuretés soient intégralement constituées de substances beaucoup plus actives que le P. T., ce qui nous semble peu probable. On considère donc comme positif tout essai au cours duquel une mucification de type gestatif apparaît, à la dose de 100 μg, chez des rattes porteuses de C. J., alors qu'il n'y en a point pour 1 mg (ou, éventuellement, 100 μg) en l'absence de C. J.

*Résultats.* — 1° Le propionate de testostérone donne des résultats positifs pour 1 mg, 100 μg, 50 μg. La testostérone est active à 100 μg.

2° Le $\Delta_5$-androstène-3β-17β diol (dipropionate) a une activité œstrogène intrinsèque nette à 1 mg et à 500 μg, négligeable à 100 μg; à cette dernière dose, il n'apparaît une belle mucification vaginale qu'en présence de C. J.

2° La $\Delta_4$-androstène-3.17 dione est très active.

4° La déhydroisoandrostérone est très active.

5° La 17-méthyltestostérone et le 17-méthyl- $\Delta_5$-androstène-3 β-17 β diol (dipropionate) sont totalement inactifs.

6° La progestérone, la 17 α-hydroxyprogestérone, la $\Delta_5$-prégnène-3 β-ol, 20-one, la 17 α-hydroxy- $\Delta_5$-prégnène-3 β-ol, 20-one, sont inactives.

7° L'adrénostérone est inactive.

8° Les substances dont les noyaux A et B ne comportent aucune double liaison sont inactives : androstanolone, androstérone, épiandrostérone, étiocholanedione.

*Remarques.* — De ces essais préliminaires se dégage la notion que seuls certains stéroïdes font sécréter des œstrogènes par le C. J. Ils doivent comporter : *a.* une double liaison $\Delta_4$ ou $\Delta_5$; *b.* un =O en 3 ou un —OH en 3 β (nous n'avons pas de renseignements sur les substances 3 α-hydroxy); *c.* un =O en 17 ou un —OH en 17 β (nous essayons actuellement des substances 17 α-hydroxy). L'estérification est sans importance. Toute activité disparaît si la substance est oxygénée en 11, ou comporte une chaîne —CO—$CH_3$ en 17 β ou encore s'il existe un méthyle en 17 α à côté du —OH en 17 β.

Il est curieux de voir la déhydroisoandrostérone, substance surrénalienne, agir sur les C. J.

Si les substances actives sont toutes des androgènes, leur efficacité sur la fonction œstrogénique du C. J. est sans rapport avec leur pouvoir androgène : ainsi deux puissants androgènes, la méthyltestostérone et l'androstanolone sont inefficaces, tandis que la $\Delta_4$-androstène-3.17 dione et la déhydroisoandrostérone, androgènes plus modestes, sont, elles, très efficaces.

Que l'effet sur la fonction œstrogénique du C. J. dépende, non du pouvoir androgène, mais de certains impératifs structuraux, permet d'imaginer que les substances actives ne stimulent pas le C. J., mais sont transformées par lui en œstrogène. Ce fait s'inscrirait dans la ligne de plusieurs travaux

récents qui ont montré la transformation par l'ovaire ou le placenta de certains androgènes en œstrogènes.

S'il s'agit bien d'une conversion d'androgènes en œstrogènes, le taux doit en être élevé, car il ne passe par les C. J. qu'une faible fraction du sang circulant.

Il est possible que les substances aptes à influencer le C. J. soient, dans certains cas, le résultat d'un remaniement des substances injectées.

Les expériences *in vivo*, évidemment très grossières, facilitent cependant la sélection des substances intéressantes qui devront être étudiées *in vitro*. Et il est possible que les acquisitions faites sur le C. J. permettent une meilleure approche du problème de la biosynthèse des hormones ovariennes en général.

(1) R. L. NOBLE, *J. Endocrinology*, 1, 1939, p. 184.
(2) J.-J. ALLOITEAU, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1718.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Anomalies de mitoses consécutives à l'imprégnation de fragments de poumons de souriceaux par des goudrons de tabac.* Note (*) de MM. **Raoul Michel May** et **Jacques Bouchard**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Afin d'étudier l'action directe des goudrons de tabac sur le poumon greffé, nous avons procédé comme suit : des poumons de souriceaux albinos nouveau-nés, découpés en fragments de tailles variables, sont conservés pendant 24 h au maximum, à 4° C, dans les solutions suivantes :

1° liquide de Ringer 100 ml;

2° liquide de Ringer 100 ml, carbowax 20 g;

3° liquide de Ringer 100 ml, carbowax 20 g, goudrons totaux provenant de la condensation, à la température ambiante, de fumée de 50 cigarettes de type ordinaire (environ 2,5 g). Le carbowax, polydiéthylène glycol, étant soluble dans l'eau et dans les lipides, permet l'étude simultanée des fractions hydro- et liposolubles des goudrons de tabac. Ces goudrons totaux nous ont été fournis par M. J. Cuzin (1) de la Régie des Tabacs.

| | | Poumon + | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Ringer. | Ringer + Carbowax. | Ringer + Carbowax + tabac. |
| Prophases | normales | 350 | 350 | 350 |
| | anormales | 27 | 26 | 93 |
| | % d'anomalies | 7,1 | 6,9 | 20,9 |
| Métaphases | normales | 100 | 100 | 100 |
| | compactes | 4 | 6 | 38 |
| | % | 3,3 | 5,6 | 28 |
| | à rejets de chromosomes | 3 | 3 | 11 |
| | % | 2,9 | 2,9 | 10 |
| | à défaut de migration | 0 | 1 | 2 |
| | % | 0 | 1 | 2 |
| Anaphases | normales | 35 | 35 | 35 |
| | collantes | 1 | 2 | 3 |
| | % | 2,7 | 5,5 | 8,5 |
| | à rejets de chromosomes | 1 | 0 | 0 |
| | % | 2,7 | 0 | 0 |

Les fragments de poumons ainsi traités sont transplantés sous la capsule du rein de 17 Souris adultes des deux sexes, de la même lignée. Ils sont prélevés après 5 jours de greffe : ce moment, en effet, est celui du maximum d'activité mitotique, et précède l'invasion du greffon par les lymphocytes.

A côté de nombreuses mitoses normales, à toutes les phases, nous avons observé :

1° à la prophase : des rejets, hors du noyau, de substance chromosomique (*fig.* 1);




Fig. 1. — Prophase présentant deux masses constituées par des chromosomes rejetés du noyau.

2° à la métaphase :

*a.* des collages de chromosomes, aboutissant à la formation d'une plaque équatoriale *compacte* (*fig.* 2);

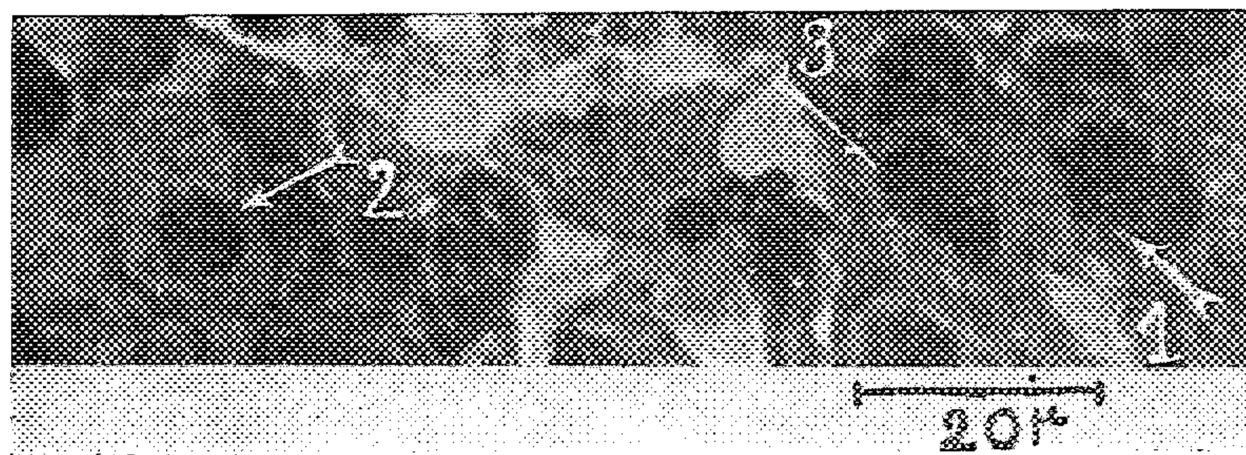



Fig. 2. — Types de mitoses trouvées dans un greffon de poumon, 5 jours après son implantation sous-capsulaire.

1, métaphase normale en vue polaire : les chromosomes sont distincts, notamment dans la portion externe de la plaque équatoriale, et laissent entre eux des espaces nettement observables;

2, métaphase vue sous le même angle, mais dont les chromosomes sont soudés intimement, même dans leurs parties distales : plaque de chromatine compacte;

3, anaphase normale.

*b.* des *rejets*, hors de la plaque, de fragments de chromosomes ou de chromosomes entiers;

*c.* des défauts de migration de chromosomes, se traduisant par l'isolement, à l'un des pôles, d'un amas chromosomique;

3° à l'anaphase :

*a.* des défauts de migration des chromosomes (collage) se traduisant par des ponts chromatiniens entre les deux lots de chromosomes;

*b.* le *rejet* d'un ou deux chromosomes hors de ces lots.

Les greffons n'ayant pas toujours les mêmes dimensions, nous n'avons pas pu nous baser sur leur masse pour évaluer le nombre des mitoses. Nous avons donc compté, dans les trois types de greffons, le nombre de mitoses anormales par rapport à un nombre arbitrairement choisi de mitoses normales. C'est ainsi que nous avons évalué le pourcentage de prophases anormales par rapport à 350 prophases normales, celui des métaphases anormales par rapport à 100 métaphases normales, et celui des anaphases anormales, par rapport à 35 anaphases normales. Nous avons, en effet, observé beaucoup moins de métaphases, et surtout d'anaphases, que de prophases, ainsi que cela ressort du tableau ci-joint.

*Conclusions.* — Les goudrons issus de la condensation de fumée de cigarette produisent, dans des greffons de poumons de souriceaux, une augmentation des anomalies des mitoses. Celles-ci passent d'environ 7 à 21 % en ce qui concerne les prophases; dans les métaphases les anomalies, de deux types principaux, passent d'environ 6 à 28 % pour le type compact, et d'environ 3 à 10 % pour le type à chromosomes rejetés.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) J. Cuzin, 2e *Congrès Scientifique International sur le Tabac*, F.E.T.E.T.A.B., Bruxelles, 1958, p. 513.

(*Laboratoire de Biologie animale, Pavillon Curie, Faculté des Sciences, Paris.*)

GÉNÉTIQUE. — *Action mutagène spécifique de trois peroxydes organiques sur les mutations reverses de deux loci de* E. coli 15 T⁻ 9-13. Note de Mmes **Marie-Renée Chevallier** et **Denise Luzzati**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

L'étude de l'action mutagène de trois peroxydes organiques sur deux sites de mutation de *E. coli* 15 T-9-13 a permis de mettre en évidence l'action mutagène spécifique de chacun des peroxydes et une sensibilité différente de chacun des sites de mutation étudiés.

Ayant mis en évidence précédemment (1) l'action mutagène spécifique du peroxyde succinique sur deux loci de *E. coli* B, nous avons poursuivi l'étude de l'action mutagène des peroxydes organiques en utilisant un autre système génétique : *E. coli* 15 $T^-$ 9-13. Cette souche est dérivée de la souche thymine déficiente *E. coli* 15 $T^-$ : par irradiation on a isolé en deux étapes une souche proline déficiente et tryptophane déficiente : 15 $T^-$ $Try^-$-$Pro^-$ qui permet l'étude simultanée des mutations réverses $Pro^- \rightarrow Pro^+$ et $Try^- \rightarrow Try^+$.

Sur ce système nous avons étudié l'action mutagène de trois peroxydes organiques : le peroxyde succinique, le peroxyde de cumène et le peroxyde de thymine (2).

Les tableaux I, II, III résument les résultats obtenus :

TABLEAU I.

*Action mutagène du péroxyde de succinique sur* 15 T-9-13.

| Survie (%). | Mutants induits pour $10^8$ survivants. Pro+. | Try+. | Survie (%). | Mutants induits pour $10^8$ survivants. Pro+. | Try+. |
|---|---|---|---|---|---|
| 56 | 2 | 1,6 | 6 | 173 | 275 |
| 50 | 15 | 1 | 5,5 | 1 100 | 20 |
| 44 | 11 | 0 | 3,3 | 100 | 40 |
| 35 | 21 | 61 | 3 | 470 | 25 |
| 28,4 | 63 | 5 | 2,2 | 290 | 20 |
| 24 | 130 | 10 | 1,7 | 78 | 24 |
| 20,6 | 140 | 5 | 0,01 | 10 000 | 9 000 |
| 18 | 58 | 24 | | | |

Des expériences de contrôle effectuées sur les mutants reverses spontanés ont montré que leur sensibilité à l'action létale des peroxydes étudiés est la même que celle de la souche mère : il ne s'agit donc pas de sélection, mais bien de mutations induites.

Dans le cas du peroxyde succinique (tableau I), on observe une action mutagène plus marquée sur la réversion $Pro^- \rightarrow Pro^+$, la mutation $Try^- \rightarrow Try^+$ étant induite avec une fréquence bien moindre.

Le peroxyde de cumène (tableau II), n'induit pas de mutations $Pro^- \rightarrow Pro^+$ alors que la mutation $Try^- \rightarrow Try^+$ est induite avec une fréquence du même ordre que dans le cas du peroxyde succinique. Le peroxyde de thymine semble avoir une action mutagène de même intensité pour les deux sites de mutation étudiés.

TABLEAU II.

*Action mutagène du peroxyde de cumène sur* 15 T−9-13.

| Survie (%). | Mutants pour $10^8$ survivants. | | Survie (%). | Mutants pour $10^8$ survivants. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $Pro^+$. | $Try^+$. | | $Pro^+$. | $Try^+$. |
| 42 | 0 | 157 | 2,46 | 0 | 130 |
| 17 | 0 | 43 | 1,6 | 0 | 1 670 |
| 7,7 | 0 | 50 | 1,6 | 0 | 250 |
| 5 | 0 | 1 060 | 1,45 | 0 | 2 240 |
| 4,25 | 0 | 4 000 | 0,024 | 0 | $1,5.10^5$ |

TABLEAU III.

*Action du peroxyde de thymine sur* 15 T−9-13.

| Survie (%). | Mutants induits pour $10^8$ survivants. | | Survie (%). | Mutants induits pour $10^8$ survivants. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $Pro^+$. | $Try^+$. | | $Pro^+$. | $Try^+$. |
| 62 | 0 | 0 | 0,38 | 1 700 | 16 000 |
| 49 | 0 | 0 | 0,56 | 2 500 | 7 000 |
| 35 | 0 | 0 | 0,053 | - | 750 |
| 11,7 | 27 | 9,1 | $1,4.10^{-4}$ | $2.10^5$ | $5\ 10^5$ |
| 4,8 | 40 | 4,9 | | | |

TABLEAU IV.

| | Mutations induites. | |
|---|---|---|
| | $Try^- \rightarrow Try^+$. | $Pro^- \rightarrow Pro^+$. |
| Peroxyde succinique | + | ++ |
| » de cumène | ++ | 0 |
| » de thymine | + | + |

De cette comparaison il ressort :

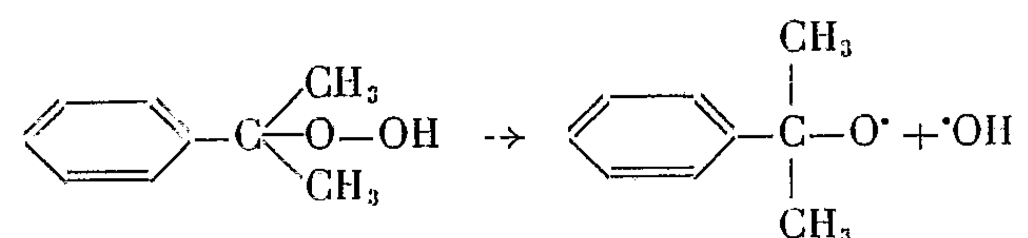
1° que les trois peroxydes sont mutagènes, et que chaque peroxyde a une action mutagène spécifique différente de celle des deux autres (tableau IV);

2° que deux sites de mutation d'un même génome réagissent différemment à l'action mutagène d'un même peroxyde (tableau IV).

Pour interpréter ces différences nous devons tenir compte :

1° du fait que les peroxydes que nous avons étudiés ont des propriétés différentes : l'un, le peroxyde succinique est un peracide, les deux autres peroxydes sont des hydroperoxydes.

Le peracide succinique, qui peut prendre la forme chélatée suivante R—C(O...H)(O—O) tend à céder de l'oxygène ([3]). L'hydroperoxyde de cumène présente un type de décomposition en majeure partie homolytique :




et les radicaux ainsi formés ont une tendance marquée à capter de l'hydrogène ([4]). L'hydroperoxyde de thymine dont l'intérêt provient du fait qu'il s'agit du peroxyde qu'on obtient par irradiation aux rayons X de la thymine ([5]), doit avoir un type de décomposition similaire à celui de l'hydroperoxyde de cumène.

Il est clair qu'étant donné ces différences, la réactivité des peroxydes vis-à-vis de l'acide désoxyribonucléique (ADN) ou des précurseurs de l'ADN peut être très différente selon le peroxyde étudié : dans le cas du peroxyde succinique notamment, nous avons montré que la cytosine était de beaucoup la plus attaquée parmi les quatre bases de l'ADN ([6]);

2° du fait que des expériences actuellement en cours indiquent, du moins dans le cas du peroxyde succinique et du peroxyde de cumène, que les perturbations apportées à la synthèse de l'ADN se placent à des étapes biochimiques différentes de la replication de l'ADN.

(1) D. Luzzati et M. R. Chevallier, *Ann. Inst. Pasteur*, 93, 1957, p. 365-375.

(2) M. J. B. Ekert a mis à notre disposition ce peroxyde.

(3) R. Latarjet et coll., *Peroxydes organiques en Radiobiologie*, Masson, Paris, 1958, p. 66

(4) A. V. Tobolsky et R. B. Mesrobian, *Organic Peroxides*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1954, p. 91.

(5) B. Ekert et J. Monier, *Nature*, 184, 1959, p. 58.

(6) M. R. Chevallier, H. Schweitz et D. Luzzati, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2413.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

GÉNÉTIQUE BIOCHIMIQUE. — *Sur l'expression biochimique de déterminants génétiques d'*Escherichia coli *introduits chez* Salmonella typhimurium. Note (*) de M. **Jean-Pierre Changeux**, présentée par M. Jacques Tréfouël

On sait que *Salmonella typhimurium* et *E. coli*, quoiqu'appartenant à la famille des Entérobactériacées, se différencient par de nombreux caractères sérologiques, lysotypiques et biochimiques (tableau I) et en particulier par la capacité de fermenter le lactose. Seul *E. coli* possède la β-galactosidase et la galactoside-perméase indispensables au métabolisme de ce sucre (1). Le problème se pose de savoir si, une fois introduits chez *Salmonella typhimurium*, les déterminants génétiques commandant la synthèse de la β-galactosidase et de la galactoside-perméase produisent les mêmes types moléculaires qualitativement et quantitativement. En d'autres termes, ces déterminants chromosomiques contiennent-ils intégralement l'information structurale et son système de régulation ?

Tableau I.

| Caractères biochimiques, sérologiques et lysotypiques. | *Salmonella typhimurium* (souche *mutator*). | *E. coli* (souche 3 300). | $ST_{hy}$. |
|---|---|---|---|
| Source de carbone utilisable : | | | |
| Lactose | — | + | + |
| Inositol | + | — | + |
| Citrate de sodium | + | — | + |
| D-tartrate de sodium | — | + | + |
| Production d'indol | — | + | — |
| Agglutination par sérum anti*typhimurium* : | | | |
| d'une suspension O | + | — | + |
| d'une suspension H | + | — | + |
| Agglutination par sérum anti-*E. coli* 3 300 : | | | |
| d'une suspension O | — | + | — |
| d'une suspension H | — | + | — |
| Sensibilité aux bactériophages : | | | |
| λ | — | + | — |
| T 6 | — | + | — |
| $G_{189}$ | + | — | + |

Notre étude a porté sur des recombinants issus d'un croisement entre *E. coli* K 12 ♂ et une souche de *Salmonella typhimurium* ♀ isolée par Demereč. Nous avons pu sélectionner certains recombinants ($ST_{hy}$) qui, bien qu'ayant acquis la capacité de fermenter le lactose, caractère spécifique du parent *E. coli* (tableau I), avaient conservé tous les caractères sérologiques, lysotypiques et la plupart des caractères biochimiques de *Salmonella typhimurium*.

*a.* Les caractéristiques cinétiques de la *galactoside-perméase* formée par $ST_{hy}$ ont été mesurées à l'aide de thiométhyl-β-D-galactoside (TMG) et de thio-β-D-digalactoside (TDG) radioactifs. Les valeurs de l'affinité, les constantes de vitesse d'entrée et de sortie du TMG et du TDG mesurées chez les $ST_{hy}$ ne sont pas significativement différentes de celles mesurées chez le parent *E. coli*.

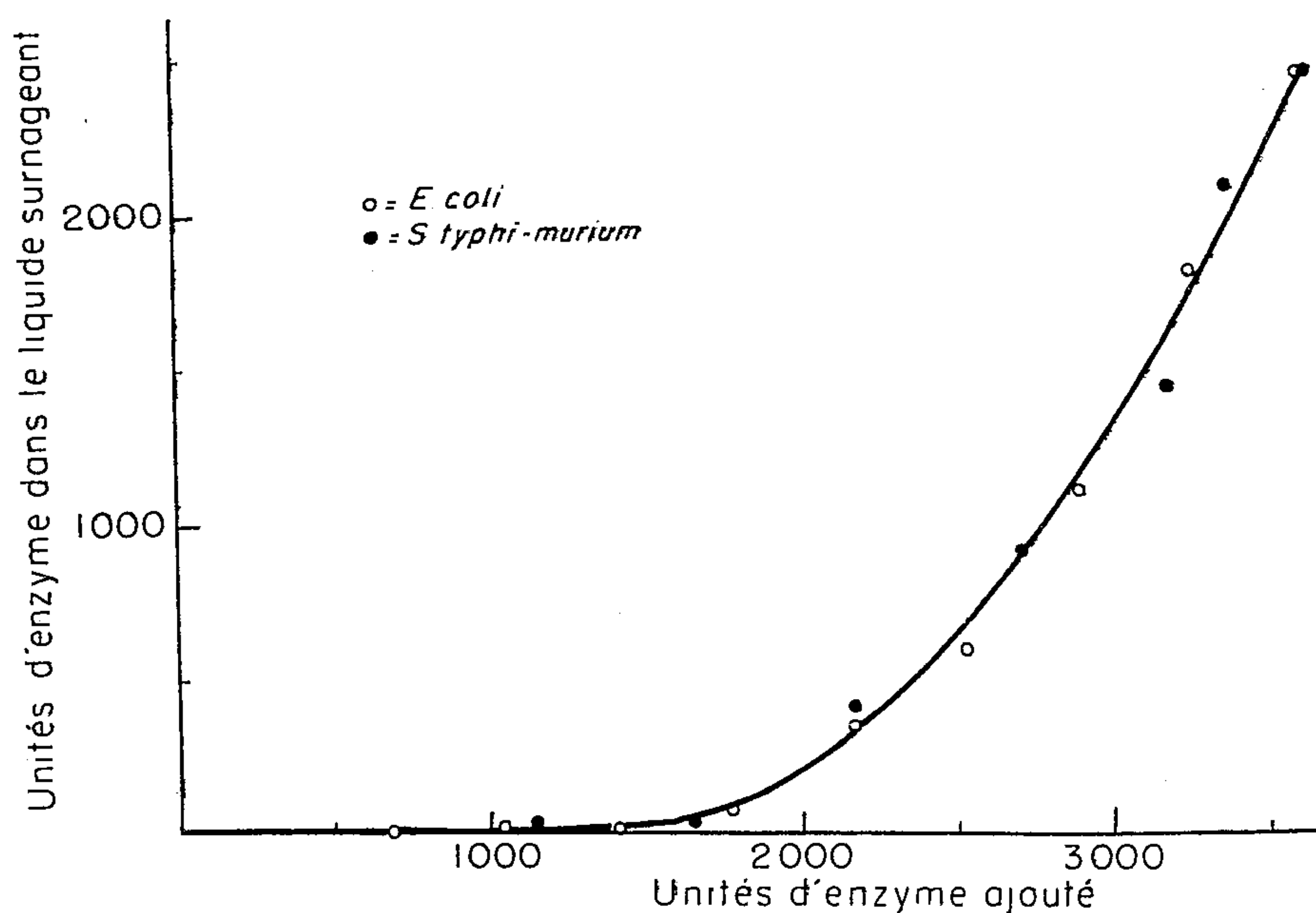



Fig. 1.

Titrage immunologique de la β-galactosidase d'*E. coli* et d'un hybride $ST_{hy}$. Des quantités croissantes d'enzyme de l'une et l'autre souche sont ajoutées à des quantités égales d'antisérum. On détermine l'activité enzymatique après élimination du précipité.

*b.* Afin de comparer les propriétés de la *β-galactosidase* synthétisée par $ST_{hy}$ et par le parent *E. coli*, deux extraits ont été préparés dans des conditions analogues, à partir de chacune des deux souches. La mesure de l'affinité de l'*o*-nitrophénylgalactoside (ONPG) ainsi que des affinités relatives des divers inhibiteurs compétitifs de l'enzyme (par ordre d'affinité décroissante : phényléthylthiogalactoside, isopropylthiogalactoside, phénylthiogalactoside, lactose, galactose) a fourni les mêmes valeurs, aux erreurs d'expérience près, pour les deux préparations enzymatiques. L'inactivation de la β-galactosidase par la chaleur dans un mélange des deux extraits suit une cinétique du premier ordre. Toutes les molécules de β-galactosidase dans le mélange présentent donc la même susceptibilité thermique. De plus, le nombre d'unités de β-galactosidase précipitables par une même quantité d'immunsérum antigalactosidase est le même, que la préparation utilisée ait été obtenue à partir d'*E. coli* K 12 ou de $ST_{hy}$ (*fig.* 1). Tant par ses propriétés cinétiques et ses caractères immunologiques que par sa

susceptibilité thermique, la β-galactosidase synthétisée par $ST_{hy}$ ne se distingue donc pas de celle synthétisée par le parent K 12.

*c.* La β-galactosidase et la galactoside-perméase sont inductibles chez $ST_{hy}$ dans les mêmes conditions que chez le parent *E. coli* : les alkylthiogalactosides se classent parmi les bons inducteurs alors que les arylthiogalactosides n'induisent que très faiblement ou pas du tout. De plus, les hybrides obtenus à partir d'un mutant constitutif ($i_3^-$) d'*E. coli* sont également constitutifs. Donc les propriétés d'inductibilité de la β-galactosidase et de la galactoside-perméase sont, chez $ST_{hy}$, semblables à celles du parent *E. coli*.

De leur côté, Cohn, Lennox et Spiegelmann [2] ont décrit chez *Shigella dysenteriæ*, Entérobactériacée plus voisine d'*E. coli* que *Salmonella typhimurium*, le transfert par recombinaison et transduction de la région « Lac » d'*E. coli.* Ils n'ont pas trouvé de différence significative entre la β-galactosidase synthétisée par ces *Shigella* hybrides et par le parent *E. coli.*

On peut conclure de nos résultats qu'il n'existe pas de différences qualitatives et quantitatives dans l'expression des déterminants génétiques d'*E. coli* commandant l'utilisation du lactose chez *E. coli* et chez $ST_{hy}$. Malgré des différences portant sur la constitution du cytoplasme, une même structure chromosomique semble donc pouvoir s'exprimer de façon identique chez *E. coli* et chez *Salmonella.* Tout se passe comme si l'information génétique concernant gènes de structure et gènes de régulation [1] était intégralement contenue dans le segment « Lac » transféré d'*E. coli* à l'hybride $ST_{hy}$ [3].

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) *Cf.* J. Monod, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 685-691.

(2) M. Cohn, E. Lennox et S. Spiegelmann, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

(3) Ce travail a bénéficié du soutien de la « National Science Foundation », du « Jane Coffin Childs Memorial Fund » et du Commissariat à l'Énergie atomique.

(*Biochimie cellulaire, Institut Pasteur, Paris.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Diminution de la radiosensibilité cutanée du Rat par le sérum antihyaluronidase.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur** et M^lle **Michelle Petit**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Il est possible d'entraîner, par voie sérothérapique, une modification de la radiosensibilité : le sérum antihyaluronidase, ralentissant le métabolisme du tissu conjonctif, diminue la radiosensibilité cutanée du Rat.

La sérothérapie permet de modifier l'activité cellulaire d'un tissu et, en même temps, sa radiosensibilité. Un premier exemple a été fourni par un sérum cytotoxique spécifique, le sérum antitesticule, associé au sérum antimoelle osseuse ([1]). Le rat témoin, soumis à l'administration d'une dose de 1300 r sur la région scrotale, présente, le troisième jour après l'irradiation, une augmentation de 20 % de son azote résiduel, ce qui met en évidence la radiohistolyse. Chez le Rat préalablement traité par les sérums précités, le poids des testicules et de l'azote résiduel restent inchangés après l'irradiation.

1. Au lieu de s'adresser à un sérum spécifique, il est possible de modifier, toujours par voie sérothérapique, le métabolisme d'un tissu. Le tissu conjonctif se prête favorablement à l'expérience. On sait déjà que l'hyaluronidase augmente la radiosensibilité cutanée du Rat ([2]). Chez les animaux, traités avant l'irradiation par l'injection de 30 unités d'hyaluronidase, l'épilation se manifeste plus précocement que chez les animaux témoins. Si la dose d'irradiation est plus élevée (4 500 à 5 000 r), l'épilation apparaît plus rapidement et est suivie de radiodermite : là encore, ces manifestations sont accélérées chez l'animal traité par l'hyaluronidase.

Cette action de l'hyaluronidase trouve une explication immédiate dans les conditions particulières du métabolisme du tissu conjonctif. Ce métabolisme dépend de l'activité des échanges, très ralentie par la valeur élevée de la viscosité du milieu. L'hyaluronidase, qui entraîne la diminution de cette viscosité, augmente en même temps le métabolisme et l'activité cellulaire et, par conséquent, la radiosensibilité.

Inversement, il a été montré ([3]) que le sérum antihyaluronidase diminue l'activité du tissu conjonctif. Ce sérum est préparé, en injectant au lapin, pendant une durée de plusieurs mois, des doses croissantes d'hyaluronidases d'origine bactérienne et animale. Chez le Rat traité par ce sérum, on constate des modifications importantes du métabolisme du tissu conjonctif : la diminution de l'hydratation du derme et le ralentissement de la cicatrisation des plaies expérimentales. Dans cette action, tout se passe comme si le sérum avait bloqué l'hyaluronidase présente dans le derme. Cette inhibition peut être démontrée directement, en injectant dans le derme un colorant tel que le bleu trypan : tous les animaux traités par ce sérum,

en action locale ou générale, présentent un ralentissement considérable de la diffusion intradermique du colorant. Ces faits laissent prévoir que le sérum va entraîner un effet important sur la radiosensibilité cutanée.

2. L'expérience, faite sur le Rat mâle albinos, comporte 35 témoins et 75 animaux traités, la veille de l'irradiation, par l'injection sous-cutanée d'une dose de sérum comprise entre 1,5 et 2 ml. L'irradiation consiste à appuyer, sur un champ circulaire de 2 cm de diamètre, prélevé sur la peau rasée de l'animal, un appareil de contact-thérapie (50 kV, 2 mA, filtration par 2,2 mm d'aluminium). La dose de rayons X a varié de 4 000 à 6 000 r.

*a*. Pour une dose de 4 000-4 500 r, l'épilation chez les témoins apparaît au bout de 11 jours, elle est suivie d'une radiodermite 3 à 4 jours après. Chez les rats traités, cette épilation n'est visible que 14 à 16 jours après l'irradiation et les radionécroses, s'il y en a, n'apparaissent que 21 jours plus tard.

*b*. Pour une dose de 6 000 r, en injectant aux rats un volume identique de sérum antihyaluronidase, il n'est pas possible de déceler une différence importante, les réactions aux rayons X étant trop brusques.

La dose la plus favorable est donc égale à 4 000 r et permet de noter un retard important de 5 jours et plus dans l'apparition de l'épilation.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) J. LOISELEUR, L. CATINOT et A. THOBIE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 892.

(2) J. LOISELEUR, L. CATINOT, M. PETIT et M. LEVAL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1251.

(3) *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1959, p. 32.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement et propriétés physicochimiques d'un nouvel antibiotique antibactérien.* Note (*) de MM. **Thadée Staron** et **Albert Faivre-Amiot**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Au cours de nos recherches, nous avons été amenés à purifier un nouvel antibiotique possédant des propriétés bactériostatiques et bactéricides intéressantes vis-à-vis d'une quantité relativement importante de germes pathogènes.

Nous rapportons dans ce travail l'essentiel de nos investigations concernant la production, l'isolement et les propriétés physicochimiques de l'antibiotique CE 58. Cette substance est extraite à partir des jus de culture et du mycélium d'un champignon imparfait isolé à partir de feuilles d'eucalyptus. Les caractères culturaux et microscopiques du champignon producteur et la description des propriétés biologiques de l'antibiotique excrété, feront l'objet d'une autre publication.

*Méthode de titrage.* — Le *Bacillus subtilis*, souche 6633, a été choisi comme germe test et les titrages ont été réalisés selon la technique des cylindres et des disques sur milieu de R. Martin et Nitti (peptone, 20 g; NaCl, 5 g; glucose, 2 g; eau, 100 ml; pH ajusté à 7 avec NaOH).

*Milieux de production et condition de culture.* — La production de l'antibiotique CE 58 peut être réalisée en boîtes de Roux ou en flacons aérés de 20 l. Les essais faits en Erlenmeyers, sur agitateur sont restés infructueux. En effet, ces cultures permettent un développement abondant du mycélium, mais aucune excrétion d'antibiotique ne peut être décelée. Il semble qu'une aération intense soit nécessaire pour assurer la synthèse de l'antibiotique.

Au cours de ces recherches, nous avons pu mettre en évidence que le saccharose était la source d'énergie la plus favorable et que les concentrations en azote minéral dépassant 0,1 % sont toxiques pour le champignon. Les oligoéléments autres que le fer et le zinc n'ont pas d'action nette sur l'augmentation des rendements en antibiotique.

La solution nutritive que nous avons finalement retenue est de composition suivante : saccharose, 30 g; amidon, 2 g; $NaNO_3$, 0,6 g; $KH_2PO_4$, 2 g; KCl, 0,3 g; $Mg\,SO_4 7H_2O$, 0,2 g; $ZnSO_4\,7H_2O$, 0,002 g; $FeSO_4\,7H_2O$, 0,03 g; $CuSO_4 5H_2O$, traces; $MnCl_2$, traces; peptone, 2,5 g; acide malonique, 0,150 g; urée, 0,250 g; maïs en grains broyés, 30 g; eau, 1000 ml; pH 6,5.

Le milieu est réparti en boîtes de Roux à raison de 200 ml par boîte puis autoclavé 20 mn à 118° C; il est enfin ensemencé et porté à l'étuve à 25° C.

La durée de la culture est de 45 jours. A cette date, la concentration en antibiotique est à son maximum, elle atteint 300 mcg/ml, pour le jus et 1250 mcg/g de mycélium sec.

Dans le cas des cultures réalisées en fermenteurs la durée de la fermentation est de 12 jours.

Au cours de la culture, le champignon acidifie rapidement le milieu jusqu'à pH 4,3-4,5 et cette chute de pH est favorable à la production de l'antibiotique. En effet, si au cours de la culture on maintient le pH à 6,5 par adjonction au milieu de soude ou d'ammoniaque, le champignon produit une quantité environ trois fois moindre d'antibiotique.

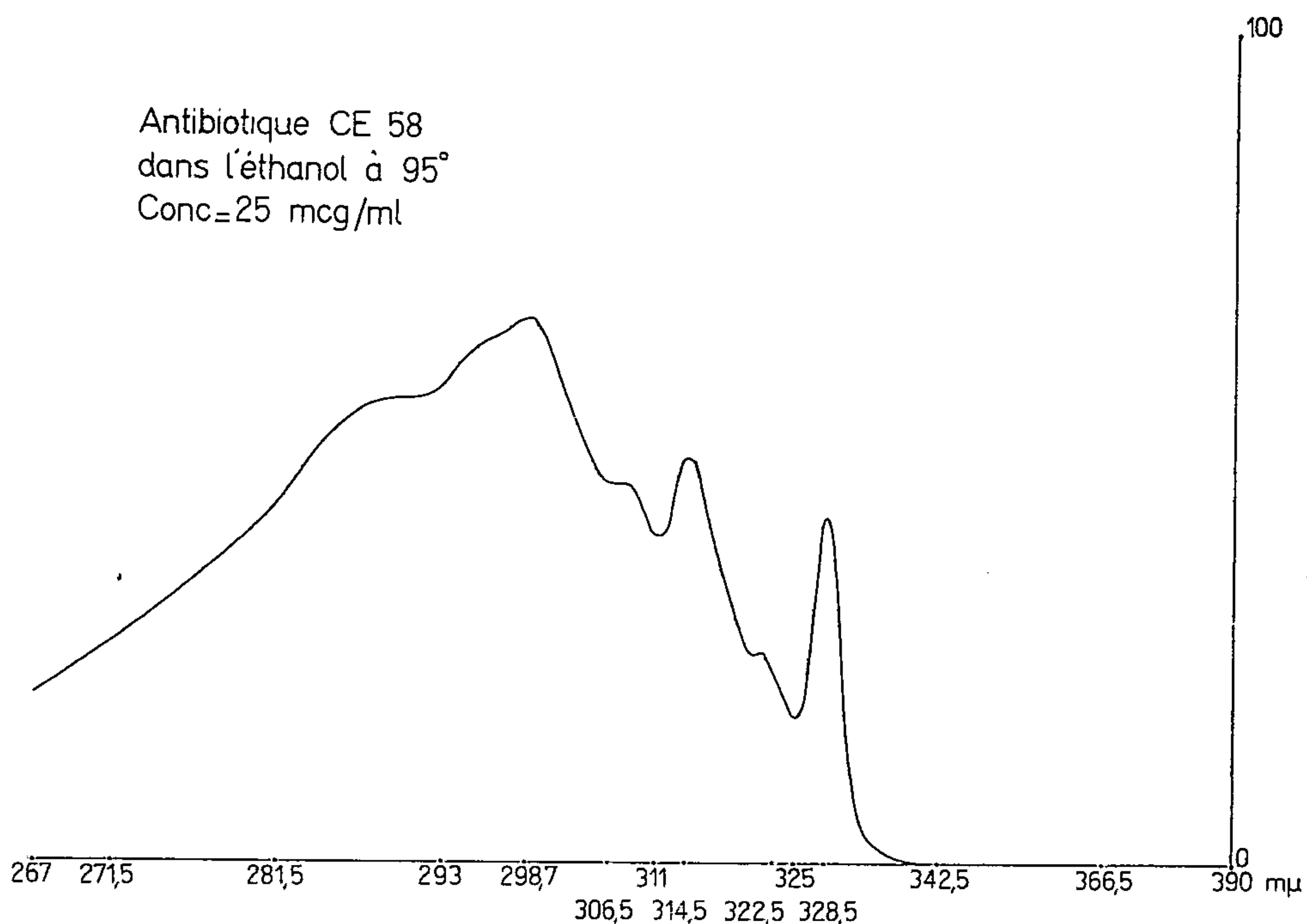



Fig. 1.

*Isolement et purification.* — Le jus (20 l) est d'abord ajusté à pH 5,5 puis il est filtré pour éliminer le mycélium et les grosses molécules; il est ensuite extrait à deux reprises par le 1/4 de son volume d'acétate d'éthyle (10 l). Le solvant est enfin lavé à deux reprises par 2 l de $Na_2CO_3$ à 1 % puis il est déshydraté sur $Na_2SO_4$ et évaporé sous pression réduite, à 25° C. Le résidu (31 g) est solubilisé dans 50 ml d'acétate d'éthyle auxquels on ajoute un excès d'éther (700 ml) il se forme un précipité volumineux qui est recueilli sur filtre et éliminé. Le filtrat éthéré est évaporé, puis le résidu (19 g) est repris dans 40 ml d'acétate d'éthyle; après adjonction de 650 ml d'alcool éthylique à 95°, on observe la formation d'un deuxième précipité qui est également rejeté. L'alcool est évaporé sous vide et le résidu (11 g) repris par 30 ml d'acétate d'éthyle, auxquels on ajoute 550 ml de benzène; on obtient ainsi un troisième précipité non actif. Au cours de l'évaporation du benzène, sous pression réduite, l'antibiotique (5,7 g) s'agglomère sous forme de paillettes jaunes et inhibe alors le *Bacillus*

*subtilis* à 0,5 mcg. Les paillettes sont dissoutes dans 20 ml de chloroforme puis on ajoute 600 ml d'éther de pétrole par fractions de 10 ml en agitant énergiquement, on obtient ainsi un précipité actif à 0,3 mcg.

En ce qui concerne le mycélium, il est séché puis épuisé pendant 5 h par de l'acétate d'éthyle dans un appareil de Kumagawa et enfin traité de la même façon que le jus.

*Propriétés physicochimiques.* — L'antibiotique CE 58 se présente sous forme de paillettes légèrement jaunâtres, qui fusent à 134° C, très solubles dans l'acétate d'éthyle, le chloroforme, l'éther, le butanol, le benzène, l'alcool isoamylique; peu solubles dans l'éther de pétrole et le méthanol; insolubles dans l'eau. Comme le montre la figure 1; cet antibiotique possède un spectre d'absorption dans l'ultraviolet avec trois maximums : 328,5, 314,5 et 298,7 mμ.

Le poids moléculaire de cette substance, déterminé par la méthode de Rast est de 397. En outre, elle présente des réactions de Millon, Libermann, Shiff, au chlorure ferrique, nitrate d'argent ammonical fortement positives, alors que la réaction de Molish est faible.

Citons encore que cet antibiotique possède un $R_f$ de 0,85 dans le système de solvants : propanol-pyridine-eau : 10 : 5 : 1 qu'il s'agit d'une substance amphotère qui possède des propriétés réductrices et qui résiste à l'autoclavage une demi-heure à 120° C, aux pH acides et alcalins et conserve la totalité de son activité au moins un an à la température du laboratoire.

Les résultats de l'analyse élémentaire qui nous ont été fournis par les laboratoires Roussel, ont donné la formule brute; $C_{22}H_{22}O_7$ (C 66,9 %; H 4,9 %; O 28,2 %). Quant à l'analyse fonctionnelle réalisée par les mêmes laboratoires, elle a mis en évidence des groupements hydroxyles, des groupements méthyles et deux carbonyles. Signalons encore qu'une injection intrapéritonéale de 900 mg/kg de poids vif de cet antibiotique est parfaitement tolérée par le cobaye. En outre, cette substance possède des propriétés virulicides intéressantes, la description de celles-ci fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 15 février 1960.

(*Service de biochimie de la station centrale de pathologie végétale, I. N. R. A., Versailles.*)

VIROLOGIE. — *Infection naturelle des fraisiers* (Fragaria sp.) *par le virus de la mosaïque du Tabac.* Note (*) de MM. **Pierre Cornuet** et **Jean-Claude Morand**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

En utilisant au moment de l'extraction une méthode de préinsolubilisation des protéines par une solution de sulfate d'ammonium neutralisée on obtient des solutions stables à partir de feuilles de fraisier. Certaines de ces solutions contenaient le virus de la mosaïque du Tabac révélant ainsi la possibilité d'infection naturelle du *Fragaria* sp. et du *Fragaria vesca* par ce virus.

Les fraisiers sont très fréquemment infectés par des virus spécifiques : les virus des fraisiers numérotés de 1 à 5 par Prentice. Ces virus n'ont été rencontrés que sur les genres *Fragaria*, *Potentilla* et *Duchesnea*.

Par ailleurs, certains virus polyphages se conservant dans le sol, tel que le virus de la nécrose du tabac ou le virus des taches en anneau de la betterave et du framboisier, peuvent aussi infecter les fraisiers. Enfin, une souche du virus de la jaunisse des reine-marguerites détermine une infection caractéristique. Au cours d'essais d'isolement chimique des virus du premier groupe, nous avons eu la surprise de constater que des fraisiers des variétés « Surprise des Halles », « Sannier » et « Avant-garde » étaient infectés par le virus de la mosaïque du tabac.

Le broyage des feuilles de fraisier libère une quantité très importante de polyphénols et de tanins qui dénaturent de façon irréversible les protéines et, par conséquent, les virus qu'on tente d'isoler. L'un d'entre nous avait déjà proposé deux méthodes ([2]), ([3]) pour éviter cette action : l'utilisation du sulfate de nicotine et l'extraction des tanins après lyophilisation. De nombreux essais nous ont permis de mettre au point une technique plus fine et plus sûre.

10 g de feuilles sont broyées à l'aide d'un broyeur mélangeur pendant 30 s dans 100 ml d'une solution de sulfate d'ammonium, 1/5^e de saturation neutralisée au pH 7,5 par une solution de cyanure de potassium à 0,5 ‰. Le jus est filtré sur une étamine, le liquide est rejeté, la pulpe conservée. Cette première opération a pour but d'éliminer la majeure partie des tanins. La pulpe est remise en suspension dans 100 ml de cette même solution de sulfate d'ammonium neutralisé. Une congélation et un nouveau broyage de 90 s assureront la libération des protéines et du virus dans le milieu, mais ceux-ci restent à l'état précipité grâce à la présence du sulfate d'ammonium. La suspension est alors filtrée sur étamine et centrifugée 15 mn à 8 000 t/mn, le culot est conservé, on le lave rapidement dans une solution d'eau cyanurée et bisulfitée à pH 7,5. Après une nouvelle centrifugation le culot est mis en solution dans un tampon phosphate de Sörensen à pH 7,73. L'insoluble est éliminé par une centrifugation de 4 mn à 4 000 t/mn; le surnageant contient du virus et des protéines à l'état de solution stable. On peut effectuer des relarguages au sulfate d'ammo-

nium 1/4 de saturation pour concentrer ou purifier le virus. L'efficacité de la méthode est vérifiée en mélangeant à l'extrait, au moment du premier broyage, un virus facile à doser, on le retrouve en effet intégralement à la fin des opérations.

Des préparations effectuées par la méthode décrite ci-dessus à partir de fraisiers des variétés « Surprise des Halles », « Sannier », « Avant-garde » et du *Fragaria vesca* ont été observées au microscope électronique après coloration négative à l'acide phosphotungstique [méthode de Breener et Horne (1)]. Ces études révélèrent, entre autres, la présence de particules creuses en bâtonnet de 15 sur 280 mμ qui pouvaient être immédiatement identifiées au virus de la mosaïque du tabac. Des inoculations mécaniques effectuées au *Nicotiana glutinosa*, *Datura stramonium* et *Nicotiana tabacum* variété « Xanthi » déterminaient la formation des lésions locales caractéristiques. L'inoculation au *N. tabacum* variété « Samsun » développait des symptômes voisins de ceux de la souche commune.

En vue de connaître les symptômes précis de l'infection des fraisiers par le virus de la mosaïque du tabac, la souche commune isolée du tabac a été inoculée mécaniquement au fraisier cultivé et au fraisier des bois. L'inoculum était constitué par un jus lyophilisé de tabac infecté. Après dépôt de l'abrasif la poudre infectieuse était appliquée sur les feuilles à l'aide d'une petite brosse; l'inoculation à sec semble, en effet, être plus efficace.

Sur le *Fragaria vesca*, le virus de la mosaïque du tabac seul, ne détermine que des symptômes assez faibles, les folioles moyennes se recourbent légèrement vers le bas et il apparaît, une quinzaine de jours après l'inoculation, une coloration rougeâtre le long des nervures principales. Cette coloration débute aux points d'intersection avec les nervures secondaires. Ultérieurement, certaines plantes présentent une mosaïque nette par éclaircissement du bord des nervures mais il n'est pas impossible qu'il s'agisse du résultat d'une infection surnuméraire. En complexe avec certaines souches du virus 1 de Prentice, le virus de la mosaïque du tabac développe sur le *Fragaria vesca* des symptômes très violents, les pétioles restent courts, se contournent et aplatissent les folioles sur le sol; celles-ci sont déformées et présentent une forte asymétrie par inhibition de croissance dans certaines zones du limbe. Sur le fraisier cultivé, variété « Surprise des Halles », les plantes infectées sont marquées d'une fine mosaïque assez visible sur les jeunes feuilles, les feuilles âgées sont sans symptôme.

Le virus de la mosaïque du tabac peut être expérimentalement inoculé à un grand nombre d'espèces, par contre ses hôtes naturels dans la nature sont assez peu nombreux. Par une méthode spéciale d'extraction, il a donc été possible de mettre en évidence l'infection naturelle des fraisiers par ce virus.

(*) Séance du 15 février 1960.
(1) S. Brenner et R. W. Horne, *Biochim. Biophys. Acta*, 34, 1959, p. 103-110.
(2) P. Cornuet, C. Martin et P. Limasset, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 913.
(3) P. Cornuet, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 171.

(*Station Centrale de Pathologie végétale, I. N. R. A., Versailles.*)

IMMUNOLOGIE. — *Existence d'anticorps antienzyme d'un type nouveau dans certains immunsérums.* Note (*) de M. **Alain Bussard**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les sérums de lapins présentant une tolérance immunologique apparente à une enzyme de la levure — après injection de cette enzyme au nouveau-né —, contiennent des anticorps non précipitants, non inhibants, mais qu'on met en évidence par relargage. Une interprétation nouvelle du phénomène de tolérance en est déduite.

L'immunisation de lapins normaux par de la glucose-6-phosphate-déshydrogénase (GPDH) de levure permet d'obtenir des sérums qui inhibent l'activité de l'enzyme sur son substrat.

La technique de mesure de l'activité des anticorps du sérum est la suivante : 0,2 ml d'une solution de GPDH (60 à 70 unités Kornberg/0,1 ml) sont mélangés à 0,2 ml d'immunsérum dilué avec du sérum de lapin normal à différentes dilutions. Après une incubation de 15 mn à 22° C (la réaction est alors complète) 0,1 ml sont prélevés et dosés pour leur activité GPDH au spectrophotomètre, à 28° C [méthode de B. L. Horecker et coll. ([1])]. Les activités des différents mélanges sont exprimés en pourcentage de l'activité du mélange de référence : enzyme-sérum normal.

Les immunsérums ne contiennent pas d'anticorps précipitants non inbibants car, après centrifugation du mélange, même après un contact de 24 h à 0° C, le surnageant possède la même activité enzymatique que le mélange tel quel.

Une courbe typique de titrage est représentée dans la figure 1 (courbe I); on voit qu'elle a une région linéaire assez étendue et une pente élevée. Il est donc aisé d'évaluer l'activité anticorps d'un sérum, un index commode étant fourni par l'inhibition à 50 % : le sérum I possédant ainsi une activité inhibitrice de 200 u/ml.

Si l'on ajoute au mélange enzyme-immunsérum du sulfate d'ammonium, jusqu'à une concentration finale de 2,5 M, on précipite la majeure partie des $\gamma$-globulines [technique de Farr ([2])]; par contre, l'enzyme seule ou mélangée au sérum normal n'est pas précipitée à cette concentration saline. Si l'enzyme est liée à des $\gamma$-globulines dans un complexe spécifique, elle est alors précipitable à cette concentration saline.

On peut donc, par cette technique, titrer un immunsérum en dosant l'activité enzymatique du surnageant de relargage pour chacune des proportions de mélange. On constate alors que cette activité est plus faible que celle du mélange complet, pour les dilutions intermédiaires tout au moins. Ceci peut s'interpréter de deux manières : ou bien il n'existe qu'un seul type de complexe enzyme-anticorps dont l'activité globale est plus faible que celle de l'enzyme seule, ou bien il existe deux types distincts d'anticorps : l'un inactivant, l'autre non inactivant. Dans les deux cas, le relargage éliminerait les complexes, réduisant ainsi l'activité globale.

On sait, d'autre part, qu'on peut établir la tolérance immunologique du Lapin à la GPDH de levure ([3]) en procédant à des injections répétées de l'enzyme au cours des 10 premiers jours de la vie. Les sérums de lapins tolérants n'inactivent pas l'enzyme (courbe II, *fig.* 1), même non dilués.

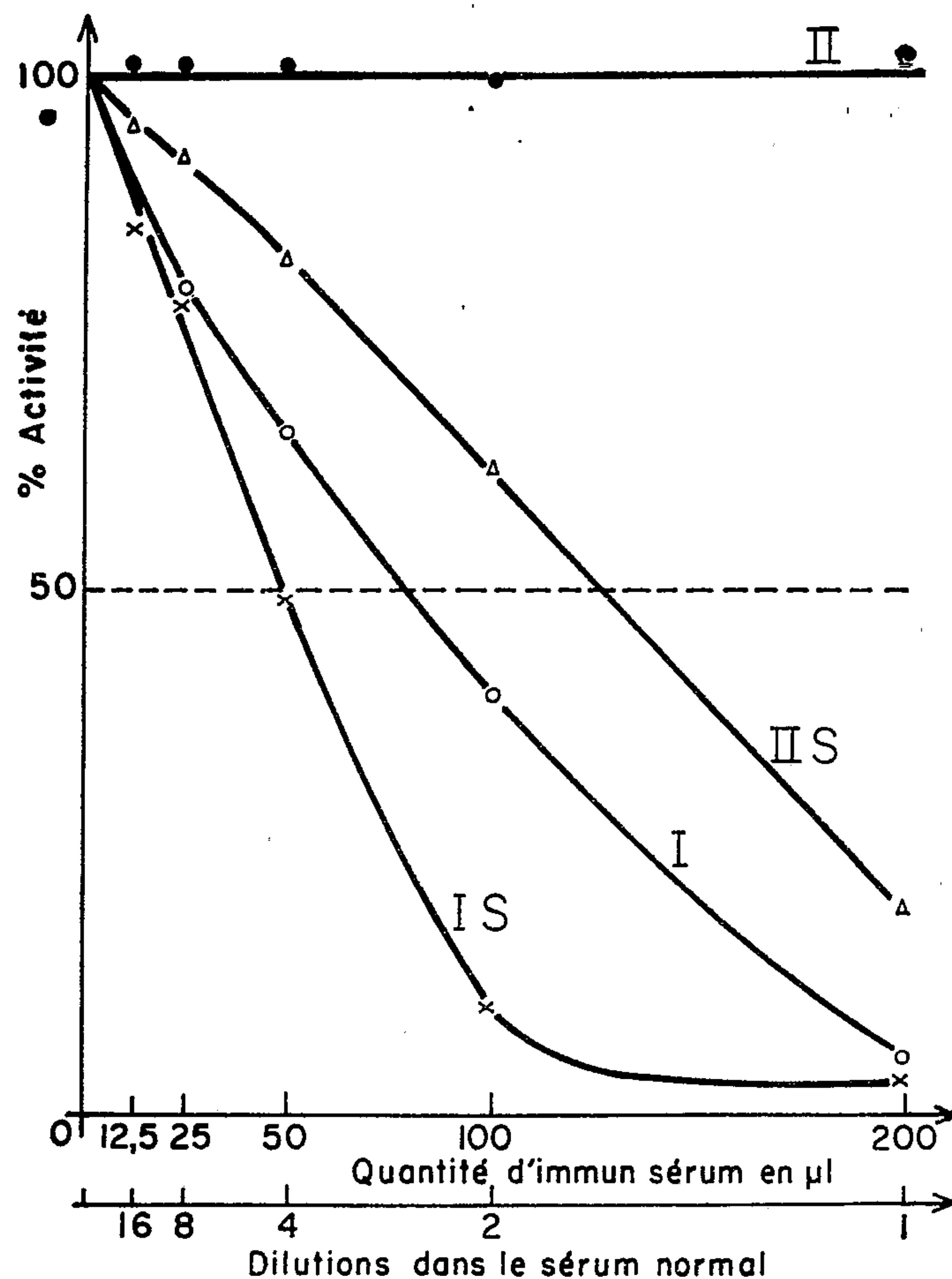



Fig. 1.

Par contre, si l'on applique la technique de relargage on met en évidence, dans ces sérums, des anticorps non inhibants mais complexés spécifiquement avec l'enzyme (courbe II S). Tous les sérums d'animaux tolérants examinés contenaient ce type d'anticorps à une concentration voisine de celle des anticorps inhibiteurs dans les immunsérums témoins.

Cette dernière constatation souligne la différence de comportement entre animaux normaux et tolérants; elle invite à la circonspection lorsqu'on ne trouve pas d'anticorps précipitants ou inhibiteurs dans un sérum d'animal soumis à une épreuve de stimulation.

D'ailleurs, l'existence de ce nouveau type d'anticorps chez des animaux apparemment tolérants suggère surtout une interprétation nouvelle du

phénomène de tolérance qui se manifesterait — au moins dans certains cas — non par l'absence de toute synthèse de structures spécifiques adaptées à l'antigène, mais par la seule synthèse d'anticorps ordinairement non décelés parce que non précipitants et non inhibiteurs. Dans ce cas, il conviendrait peut-être de réexaminer les hypothèses actuellement formulées pour expliquer la tolérance immunologique.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) *Methods in Enzymology*, Academic Press, New-York, 1, 1955, p. 323.

(2) R. S. FARR, *J. Infect. Dis.*, 103, 1958, p. 239.

(3) A. BUSSARD, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2430.

(4) Ce travail a bénéficié du soutien du « Jane Coffin Childs Memorial Fund » et de la « National Science Foundation ».

(*Service de Biochimie cellulaire, Institut Pasteur, Paris.*)

CANCÉROLOGIE. — *Isolement et entretien par surinfections successives (passage G) d'un agent leucémigène de souris AkR régulièrement actif.* Note de M. **Pierre Jullien** et M. **Georges Rudali**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

On a isolé et entretenu par des passages successifs sur des souris AkR ou $F_1$ (AkR × RIIIf) un extrait leucémique *a*-cellulaire ayant des caractères de virulence constants. Injecté à des nouveaux-nés ou des souriceaux de 6 à 11 jours cet extrait provoque des leucoses en 100 % des cas après une latence de deux à trois mois.

Les extraits *a*-cellulaires des leucoses Ak contiennent un agent leucémigène dont la nature virale est généralement admise ([1]). Ces extraits injectés à des nouveau-nés C3H provoquent l'apparition de leucoses lymphoïdes ([1]). Inoculés à des nouveau-nés AkR ils déclenchent l'éclosion de leucémies précoces appelées « leucoses de surinfection », dont la latence moyenne varie de 4 à 6 mois ([2]), ([3]). Toutefois, 30 % des extraits AkR préparés dans ces conditions sont inactifs, aussi bien lors des tentatives de transmission à des souris C 3 H ([4]) que lors des essais de surinfection isologue ([5]).

Nous avons essayé d'isoler et d'entretenir un agent leucémigène régulièrement actif, au moyen d'une série de surinfections successives, de souriceaux AkR ou d'hybrides $F_1$ (AkR × RIIIf). La méthode utilisée a été celle employée par Gross ([5]) pour sélectionner le « passage A » sur des souris C 3 H.

Un extrait, préparé à partir d'une leucose AkR spontanée, a été injecté à des receveurs nouveau-nés. Le premier animal qui a développé une leucose a été sacrifié pour préparer un deuxième extrait. Systématiquement, lors de chaque nouveau passage, les tissus tumoraux de la souris développant la leucose la plus précoce ont été utilisés pour effectuer la transmission *a*-cellulaire. On rapporte les résultats obtenus avec les cinq premiers passages, de cette série que nous avons désignée par le sigle « passage G ».

*Technique de préparation des extraits.* — Les tissus leucosiques (ganglions, thymus, rate) furent prélevés aseptiquement et broyés dans quatre fois leur volume de sérum physiologique. Ce broyat fut centrifugé une première fois à 4° C pendant 15 mn à une vitesse de 3 000 t/mn (1500 × g) dans une centrifugeuse réfrigérée. Le surnageant fut centrifugé à nouveau pendant 15 mn à une vitesse de 8 000 t/mn (7 000 × g). Ce deuxième surnageant, après pipetage a été injecté aux receveurs, soit après filtration à travers une membrane de Zsigmondy n° 2, soit tel quel. Latarjet ([6]) a montré, en effet, que la filtration n'est pas indispensable pour obtenir des extraits tissulaires certainement *a*-cellulaires.

L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau ci-dessous.

| Passage. | Lignée du receveur. | Age du receveur. | N/L (*). | Latence moyenne leucoses (jours). |
|---|---|---|---|---|
| 1er......... | (AkR × RIIIf) $F_1$ | 24 h | 7/8 | 126 |
| 2e.......... | AkR | 24 h | 6/6 | 94 |
| 3e.......... | AkR | 24 h | 7/7 | 84 |
| 4e.......... | AkR | 11 jours | 6/6 | 100 |
| 5e.......... | AkR | 6 et 9 jours | 10/10 | 72 |

(*) L, nombres d'animaux leucosiques; N, nombres d'animaux valables. Sont considérés comme valables tous les animaux vivants le 30e jour après l'injection.

Au cours de ces expériences plusieurs autres extraits ont été préparés à partir de tissus leucosiques de souris inoculées avec un extrait du « passage G », afin de pouvoir éventuellement pallier une disparition accidentelle de la branche principale; 1° les 22 nouveau-nés AkR de ces branches collatérales du passage ont également tous développé des leucoses, après une latence moyenne de 95 jours; 2° parmi 11 nouveau-nés hybrides $F_1$ (AkR × RIIIf) ayant été inoculés avec ces extraits, neuf sont devenus leucosiques après une latence moyenne de 170 jours.

Au total le « passage G » a donc provoqué des leucoses précoces chez tous les 52 souriceaux AkR surinfectés et chez 16 des 19 hybrides $F_1$ (AkR × RIIIf).

Il convient d'ajouter aux résultats ainsi acquis deux autres, dont l'étude détaillée fera l'objet d'une autre publication, mais qui méritent d'être brièvement mentionnés dès maintenant.

Un extrait du « passage G » a été injecté à des souriceaux Ak de l'élevage de l'Institut Pasteur et s'est montré actif pour ces animaux. Il est à savoir que ces souris sont originaires de l'élevage du Jackson Memorial Laboratory, tandis que la sous-lignée AkR de l'Institut du Radium dérive de la lignée RIL séparée de l'Ak proprement dite depuis 25 ans environ.

Le « passage G » produit des leucémies précoces, après une latence de 55-80 jours, si l'on en injecte 0,1 ml à des souris de 30 jours.

(1) L. Gross, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 76, 1951, p. 27.
(2) G. Rudali, J.-F. Duplan et R. Latarjet, *Comptes rendus*, 247, 1956, p. 837.
(3) G. Rudali, J.-F. Duplan et R. Latarjet, *Bull. Cancer*, 44, 1957, p. 440.
(4) L. Gross, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 94, 1957, p. 767.
(5) G. Rudali, Résultats inédits.
(6) R. Latarjet, *Ciba Found. Symp. Carcinog.*, 1959, p. 274.

La séance est levée à 15 h 40 m.

R. C.

**BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.**

---

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1960.

(*Suite*).

A Ciba Foundation Symposium. *Biochemistry of human Genetics*, by G. E. W. Wolstenholme, Cecilia M. O'Connor. London, J. and A. Churchill, 1959; 1 vol. 21 cm.

Ciba Foundation tenth anniversary symposium on *Significant trends in medical research*. London, J. and A. Churchill, 1959; 1 vol. 21 cm.

*Selected scientific and technical papers*, by Tornijiro Moriya. Tokyo, Department of aeronautics, Faculty of Engineering of University, 1959; 1 vol. 26 cm.

*Critica y reforma Universitarias*. Universidad de La Habana, 1959; 1 vol. 24 cm.

Hearings before the special subcommittee on radiation of the Joint Committee on atomic energy congress of the united states eighty-sixth congress, first session. *Biological and environmental effects of nuclear war*. June 22-26, 1959. Part. 1. Washington, Government printing office, 1959; 1 vol. 23 cm.

Id. *Industrial radioactive waste disposal*. July 29, 1959. Vol. 5. Washington, Government printing office, 1959; 1 fasc. 23 cm.

*Carte géologique du Massif du Mont-Blanc* au 1/20 000e. Feuille : *Servoz-Les Houches*. *Notice explicative*, par Paul Corbin, Nicolas Oulianoff. Paris, Henry Barrère, 1927; 1 fasc. 22 cm et 1 pl. 76 × 55 cm (présentée par M. Paul Fallot).

Id. Feuille : *Le Tour. Notice explicative*, par Paul Corbin, Nicolas Oulianoff. Paris, G. Jacquart, 1931; 1 fasc. 22 cm et 1 pl. 55 × 45 cm (présentée par M. Paul Fallot).

Id. Feuille : *Argentière. Notice explicative*, par Paul Corbin, Nicolas Oulianoff. Paris, G. Jacquart, 1932; 1 fasc. 22 cm et 1 pl. 55 × 45 cm (présentée par M. Paul Fallot).

Id. Feuille : *Mont-Dolent. Notice explicative*, par Paul Corbin, Nicolas Oulianoff. Paris, G. Jacquart, 1934; 1 fasc. 22 cm et 1 pl. 66,5 × 48 cm (présentée par M. Paul Fallot).

Id. Feuille : *Talèfre. Notice explicative*, par Paul Corbin, Nicolas Oulianoff. Paris, G. Jacquart, 1935; 1 fasc. 22 cm et 1 pl. 55 × 45 cm (présentée par M. Paul Fallot).

Id. Feuille : *Le Tacul-Col du Géant. Notice explicative*, par Paul Corbin, Nicolas Oulianoff. Paris, G. Jacquart, 1938, 1 fasc. 22 cm et 1 pl. 65 × 53 cm (présentée par M. Paul Fallot).

Id. Feuille : *Aiguille du Midi. Notice explicative*, par Paul Corbin, Nicolas Oulianoff. Paris, Société française de stéréotopographie, 1956; 1 fasc. 20,5 cm et 1 pl. 55 × 46 cm (présentée par M. Paul Fallot).

Id. Feuille : *Miage. Notice explicative*, par Paul Corbin, Nicolas Oulianoff, Jacques Bellière. Paris, Société française de stéréotopographie, 1959; 1 fasc. 20,5 cm et 1 pl. 55 × 45 cm (présentée par M. Paul Fallot).

Id. Feuille : *Mont-Blanc* (*Sommet*), par PAUL CORBIN et NICOLAS OULIANOFF; 1 pl. 55 × 45 cm (présentée par M. Paul Fallot).

Extraits des *Annales de paléontologie*. Tomes XXII-XXIII, 1933-1934 : *Paléontologie de Madagascar*. XX. *Les céphalopodes du trias inférieur*, par MAURICE COLLIGNON. XXII. T. XXVI, 1937. *Les ammonites pyriteuses de l'Aptien d'Antanatanamirafy*, par MAURICE COLLIGNON. T. XLIII, 1957 : *Céphalopodes néocrétacés du Tinrhert* (*Fezzan*), par MAURICE COLLIGNON. Paris, Masson; 3 fasc. 29 cm.

Gouvernement général de Madagascar et dépendances. Extraits des *Annales géologiques du Service des Mines*. Fasc. V, 1939 : *Fossiles cénomaniens et turoniens du Menabe de Madagascar*, par MAURICE COLLIGNON. Fasc. XV, 1949 : *Faune néocomienne des couches à criocères de Belohasifaka* (*Cercle de Sitampiky*) *Madagascar*, par MAURICE COLLIGNON. Fasc. XIX, 1949 : *Recherches sur les faunes albiennes de Madagascar*. V. *L'Albien supérieur d'Andranofotsy* (*Cercle de Manja*), par MAURICE COLLIGNON. Fasc. XVII, 1950 : *Recherches sur les faunes albiennes de Madagascar*. II. *Les Échinides d'Ambarimaninga*. III. *L'Albien de Komihevitra*. IV. *L'Albien de Mokaraha*, par MAURICE COLLIGNON. Tananarive, Imprimerie officielle, et Paris, Imprimerie nationale, 4 fasc. 27 cm.

*Tessieria nouveau genre d'échinide du Maëstrichtien du Sénégal* (Tessieria Senegalensis, SP. Nov.), par MAURICE COLLIGNON, in *Bulletin de la Société géologique de France*, 5e série, t. XIX, 1949; 1 extrait 25,5 cm.

*L'Oxfordien dans le Sud-Ouest de Madagascar*, par MAURICE COLLIGNON, in *Annales Hébert et Haug*, Tome VII. Paris, Laboratoire de géologie de la Faculté des sciences de l'Université, 1949; 1 fasc. 24 cm.

*La question du Maëstrichtien malgache* (*Madagascar*), par MAURICE COLLIGNON, in fasc. XXI des *Comptes rendus de la XIXe session de l'Association des Services géologiques africains*. Alger 1954; 1 fasc. 27 cm.

Haut Commissariat de Madagascar et Dépendances. Direction des Mines et de la géologie. *Annales géologiques du Service des mines*. Fasc. XXI, 1955. *Ammonites néocrétacées du Menabe, Madagascar*. II. *Les pachydiscidæ*. Fasc. XXII, III, 1955 : *Les Kossmaticeratidæ*. Fasc. XXIII, 1956, IV : *Les Phylloceratidæ*. V : *Les Gaudryceratidæ*. VI : *Les Tétragonitidæ*, par MAURICE COLLIGNON. Paris, Imprimerie nationale; 3 fasc. 27 cm.

Congrès géologique international, Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international*. Vol. IV. *Afrique* (sous la direction de R. FURON). Fasc. 11. *Madagascar* (par HENRI BESAIRIE, MAURICE COLLIGNON). Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1956; 1 vol. 21,5 cm.

*Carte des groupements végétaux de la France Clermont-Ferrand S.-O.*, par G. LEMÉE. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1951; 1 pl. 95,5 × 74 cm (présentée par M. Louis Emberger).

*Mesures du champ électrique de l'atmosphère à Monaco*, par JULES ROUCH, in *Bulletin de la Section de géographie* du Comité des Travaux historiques et scientifiques, 1958. Paris, Imprimerie nationale, 1959; 1 fasc. 23,5 cm.

Royaume du Maroc, Ministère de l'Éducation nationale, de la Jeunesse et des Sports. Travaux de l'Institut scientifique chérifien. Série Botanique no 13. *Recherches phytogéographiques sur l'étage de végétation méditerranéen aride* (*sous-étage chaud*) *au Maroc occidental*, par ROBERT NÈGRE. *Textes, Cartes et Tableaux*. Rabat, 1959; 2 vol. 25,5 cm.

*L'insolation. Sa mesure. Son dosage*, par PIERRE MONNET. Gap, Imprimerie Ribaud, Frères, 1958 et 1960; 2 fasc. 25 cm.

*On the Origin of Comets with almost Circular Orbits*, by K. STEINS. Extrait des *Acta Astronomica*. Vol. 8, nº 3. Warszawa-Krakow, 1958; 1 fasc. 24 cm.

*Juan Palfyn. El celebre anatomista gantes*, por MARIO A. GARCIA GAMBOA. La Habana, Medicina latina, Abril-Junio 1959; 1 fasc. 24 cm.

*Decimal classification for hydrologists*, by LEON KWAŚNIK. Warszawa, Panstwowy Instytut hydrologicznometeorologiczny, 1958; 1 vol. 24 cm.

*Histoautoradiographie et métabolisme cellulaire des acides nucléiques* (ADN et ARN), par MAURICE CHÈVREMONT, J. BRACHET, H. FIRKET. Lausanne, XXXIIe Congrès français de médecine, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

*La coltura dei tessuti e le sue applicazioni in patologie*, par MAURICE CHÈVREMONT, in *Archivio per le Scienze mediche*, vol. 107, nº 6, 1959; Torino, Edizioni Minerva medica; 1 fasc. 24,5 cm.

*Étude des acides désoxyribonucléiques dans des cellules traitées vivantes par du trihydroxy*-N-*méthylindole*, par E. BAECKELAND, MAURICE CHÈVREMONT, S. CHÈVREMONT-COMHAIRE, in *Comptes rendus de l'Association des Anatomistes*. Gand, mars-avril 1958; 1 fasc. 24,5 cm.

*Contribution à l'étude de l'action cellulaire du Myleran*, par MAURICE CHÈVREMONT, J. FRÉDÉRIC, E. BAECKELAND, in *Bulletin de l'Académie royale de médecine de Belgique*, VIe série, t. XXIV, nº 2, 1959. Bruxelles, Imprimerie médicale et scientifique; 1 fasc. 24,5 cm.

Extraits des *Archives de biologie*, t. LXX, fasc. 3 et 4 : *Action de désoxyribonucléases neutre et acide sur des cellules somatiques vivantes cultivées* in vitro, par MAURICE CHÈVREMONT, S. CHÈVREMONT-COMHAIRE, E. BAECKELAND. Liège, Imprimerie H. Vaillant-Carmanne, 1959; 2 fasc. 24,5 cm.

La salinité du sol et ses problèmes, par G. BRYSSINE, in *Bulletin de la Société des agriculteurs du Maroc*, nº 85; 1 extrait, 24 cm.

*Contribution à l'étude de l'évolution des sols sableux*, par G. BRYSSINE. Extrait des *Travaux de la Section de pédologie de la Société des sciences naturelles et physiques du Maroc*, t. 12, 1957. Rabat, au siège de l'Institut scientifique chérifien; 1 tirage à part 24,5 cm.

Overdruk *uit mededelingen van de Landbouwhogeschool en de Opzoekingsstations van de staat te Gent*, 1959. Deel XXIV, nº 1. *International symposium on Soil culture*, Ghent, May 28-31, 1958 : *Appréciation de la structure du sol sur place* et *Étude de la structure du sol*, par G. BRYSSINE. Rabat, Service de la recherche agronomique; 2 extraits 24,5 cm.

(*A suivre*).



# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 29 FÉVRIER 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

---

### PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Paul Fallot** signale à l'Académie la présence de M. **John Rodgers**, Professeur à la « Yale University », de New Haven. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

### CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 6 juillet 1959 et enregistré sous le nº 13.977 est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de médecine et chirurgie.

L'Académie est informée par M. le professeur **Carlos Chagas** de Rio-de-Janeiro de l'Inauguration des bâtiments nouveaux de l'**Académie des sciences du Brésil**.

La Cité de Syracuse annonce qu'elle prépare, pour le xxᵉ siècle, la célébration des découvertes d'**Archimède**. S'occupant de constituer un Comité d'honneur, elle exprime le vœu d'y inscrire le Président de l'Académie des sciences de l'Institut de France. Cette proposition est acceptée.

M. **Maurice Roy** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur et le plaisir de présenter à l'Académie deux Ouvrages nouveaux.

Le premier, intitulé *La Mécanique des solides réels*, est le premier tome d'un traité didactique de Mécanique Physique dû à M. Henri Le Boiteux, Professeur à l'École Supérieure de Physique et de Chimie, à qui l'Académie décernait il y a trois ans le prix Montyon de Mécanique. Comme son titre

le souligne et comme je le commente dans la Préface, cet excellent Ouvrage met particulièrement en évidence le caractère de « Science physique » de la Mécanique des milieux déformables. En particulier, un développement notable est donné, comme il convient maintenant et comme les travaux de l'Auteur lui-même y ont contribué, au rôle des résistances passives intrinsèques des solides réels et à l'effet du temps, c'est-à-dire à la relation entre les déformations et contraintes et l'histoire de la mise en charge et de la décharge du solide contraint.

Le second de ces Ouvrages, dû à M. MARC JOUGUET, Examinateur des Élèves à l'École Polytechnique, constitue le troisième tome du *Traité d'Électricité théorique* de cet Auteur, dont j'ai présenté ici en 1952 et en 1955 les tomes premier et second consacrés à l'Électrostatique et à l'Électrocinétique et Magnétostatique.

Ce troisième tome aborde l'Électromagnétisme et l'Électrodynamique, et se limite à leurs notions et lois fondamentales.

M. Marc Jouguet prend comme base de son exposé la Relativité restreinte dont le premier chapitre de ce troisième tome condense une étude rigoureuse et d'une élégante simplicité. Certes, bien des physiciens de l'Électricité ont, depuis Einstein, saisi et montré combien la relativité restreinte est essentielle pour approfondir le sens des lois de l'Électromagnétisme et même pour comprendre correctement le fonctionnement de certaines machines comme la dynamo unipolaire. Mais, M. Marc Jouguet est certainement l'un des premiers, dans l'enseignement de l'Électromagnétisme et de l'Électrodynamique, à dériver complètement et systématiquement de la relativité l'exposé de ces disciplines.

Le lecteur y gagne, par la disparition de défauts antérieurs de cohérence, l'avantage d'une solide unité et d'une compréhension largement favorisée.

Il faut souhaiter que l'auteur puisse achever et publier le plus tôt possible les quatrième et cinquième tomes de son Traité d'Électricité théorique, qui méritera parfaitement son appellation et dont la valeur et l'intérêt se situent déjà à un très haut niveau.

Les Ouvrages suivants sont remis ou adressés en hommage :

par M. **GEORGES BOULIGAND**, un fascicule intitulé : *Sur les transformations conservant les volumes ;*

par M. **MAURCE COLLIGNON**, un ouvrage multicopié intitulé : *Atlas des fossiles caractéristiques de Madagascar.* Fascicule V (*Kimmeridgien*).

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Milieux conducteurs ou polarisables en mouvement*, par HENRI ARZELIÈS, avec la collaboration de J. HENRY.

2° Centre national de la recherche scientifique. Centre d'études mathématiques en vue des applications. B. *Méthodes de calcul*. II. *Calcul symbolique. Distributions et pseudo-fonctions*, avec une *table de nouvelles transformées de Laplace*, par JEAN LAVOINE.

3° Institut national de la statistique et des études économiques. *Annuaire statistique de la France*. 1959.

4° Institut Turc de recherches et de prospections minières et Centre de coopération scientifique de l'UNESCO pour le Moyen-Orient. *Colloque sur la géologie appliquée dans le Proche-Orient*. Ankara. 14-17 novembre 1955.

5° Commissariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude structurale et cinétique de la transformation lente d'un cristal de fer alpha ou d'uranium alpha*, par GÉRARD DONZE (Thèse, Nancy).

6° Id. *Contribution à la géochimie de l'uranium dans les granites intrusifs*, par RENÉ COULOMB (Thèse, Paris).

7° Id. *Étude des fluctuations d'aimantation dans le fer au voisinage de la température de Curie par diffusion des neutrons*, par MAGDA ERICSON-GALULA (Thèse, Paris).

8° *Étude d'un dispositif destiné à améliorer l'utilisation de l'adhérence d'une locomotive électrique à courant continu*, par ÉMILE MUSYCK.

9° Université d'Uppsala. *Studies on alkaline solutions of cellulose with special reference to cupriethylenediamine solutions*. Inaugural dissertation by H. VINK.

10° *Universitas Varsoviensis* 1808-1818, 1958.

11° *Roczniki Uniwersytetu Warszawskiego*. I. 1958.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

## DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Expériences sur la stabilité des cheminées d'équilibre avec étranglement.* Note de MM. **Léopold Escande** et **Visvanatha Sethuraman.**

Les résultats théoriques relatifs à la stabilité des cheminées d'équilibre à étranglement ayant une section inférieure à celle donnée par la condition de Thoma sont confirmés par l'expérience avec une bonne approximation.

Dans des travaux antérieurs (1), (2) M. Escande a montré, par des considérations analytiques, l'existence d'oscillations entretenues du plan d'eau dans les chambres d'équilibre à étranglement, de section inférieure à la valeur limite de Thoma, lorsqu'une usine marche à puissance constante sur un réseau séparé.

Les expériences relatées dans la présente Note ont pour but de vérifier le degré d'approximation fourni par cette méthode et de comparer ces résultats théoriques à ceux obtenus à l'aide de la méthode graphique de Schiffmann ainsi qu'aux résultats expérimentaux correspondants.

L'étude expérimentale a été faite sur une installation pour laquelle la section $f$ et la longueur L du canal d'amenée sont :

$$f = 0{,}0288\ \text{m}^2, \qquad L = 30{,}82\ \text{m}$$

les caractéristiques des cheminées utilisées étant les suivantes :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Section de la cheminée ($m^2$)........ | 0,06798 | 0,05932 | 0,04915 |
| Section de l'étranglement ($m^2$)...... | 0,01112 | 0,00883 | 0,00724 |

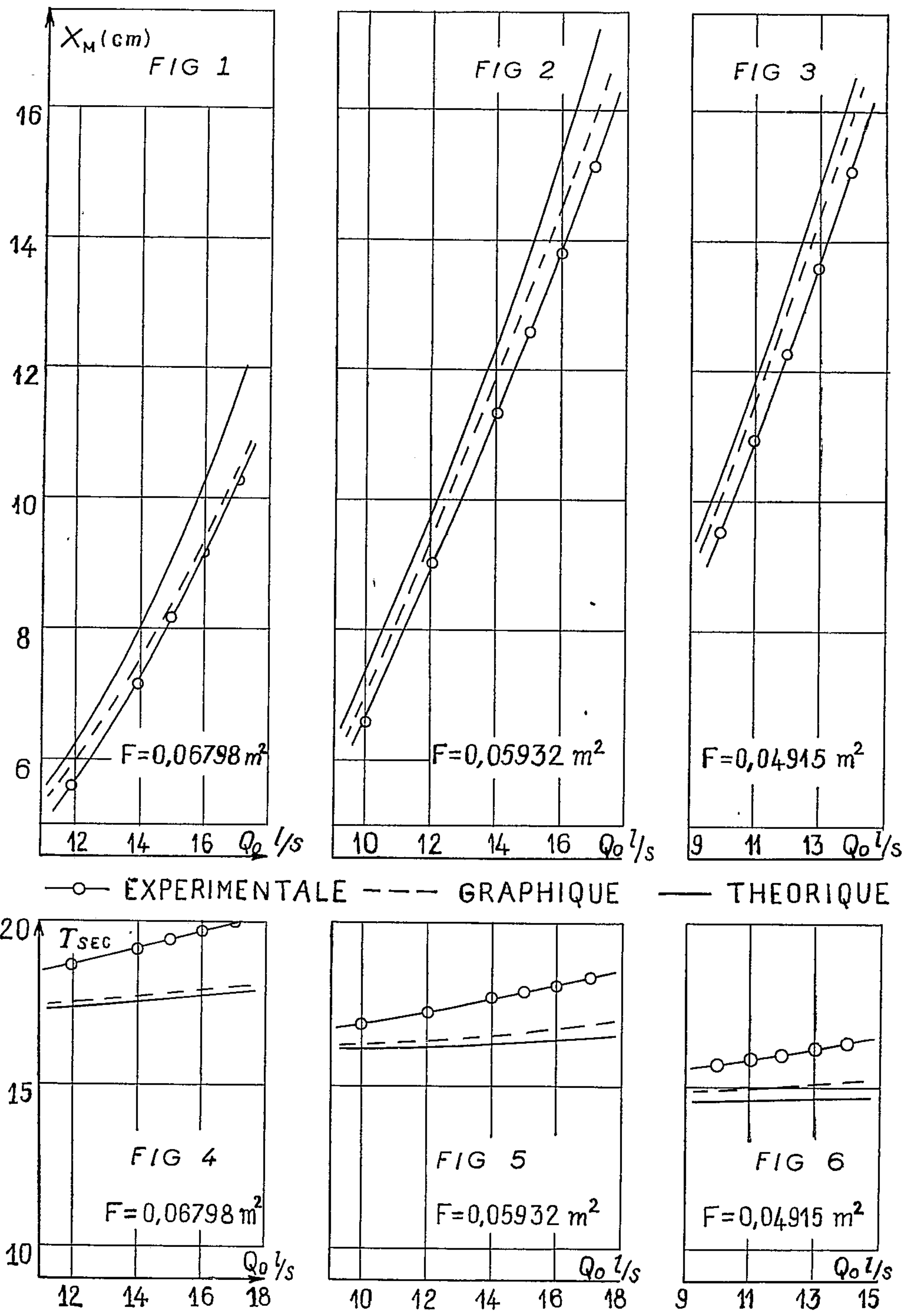
La courbe donnant la perte de charge dans l'étranglement en fonction du débit est la même que le débit traverse l'étranglement de haut en bas ou de bas en haut : l'étranglement peut donc être considéré comme symétrique.

Les déplacements du plan d'eau sont enregistrés électriquement au moyen d'un appareil mis au point dans le Laboratoire d'Hydraulique de Toulouse (3).

L'enregistrement était synchronisé avec un compte-secondes électrique commandant une plume montée sur l'enregistreur.

Pour maintenir la puissance constante, nous utilisons un dispositif basé sur le principe de M. Danel et mis au point par M. Dat. L'organe de réglage du débit consiste essentiellement en une vanne guillotine : le

levier de commande est solidaire d'un panneau en forme de secteur sur lequel sont tracées les courbes QH = Cte en coordonnées polaires. Ce dispositif a l'avantage d'éliminer tout jeu dans la transmission des mouvements du panneau à la vanne.



Pour chacune des cheminées, les manœuvres ont été effectuées pour différentes valeurs de la puissance, c'est-à-dire du débit $Q_0$ de régime permanent. Quelle que soit la manœuvre effectuée, pour une valeur donnée de la puissance, on aboutit toujours aux mêmes oscillations entretenues conformément à la théorie.

Les figures 1, 2 et 3 comparent (pour les trois cheminées étudiées) les valeurs théoriques des amplitudes des oscillations entretenues, les valeurs expérimentales (moyenne entre la montée et la descente), et les valeurs moyennes obtenues par la méthode graphique de Schiffmann. Les résultats théoriques sont toujours supérieurs aux valeurs expérimentales, les écarts qui demeurent compris entre 7 et 12 % étant donc dans le sens de la sécurité.

Les figures 4, 5 et 6 comparent, de même, les valeurs théoriques de la période des oscillations, les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues par la méthode graphique. La période théorique reste toujours inférieure à la valeur expérimentale, les écarts étant compris entre 5 et 10 % tandis qu'elle coïncide très bien avec la valeur graphique.

(1) L. ESCANDE, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 405.
(2) L. ESCANDE, J. CLARIA et C. LONGERINAS, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1069.
(3) J. NOUGARO, J. DAT et G. GIRALT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 30.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur une structure microscopique orientée, dans la paroi mégasporale d'une Sélaginelle.* Note (*) de M. **Pierre Martens**.

La paroi mégasporale mûre de *Selaginella myosurus* (Sow.) Alston comporte, dans son exospore, des polyèdres disposés radialement. Chacun d'eux est constitué de stries rectilignes et parallèles, orientées obliquement, et chaque strie est formée d'une série linéaire de points ou granules, très proches. Ce type de structure n'a été trouvé, jusqu'ici, dans aucune paroi cellulaire végétale. Ses caractères sont précisés et des documents photographiques présentés.

Nous avons confié à une de nos élèves, Mlle Françoise Stainier, l'étude de la mégasporogenèse des Sélaginelles, et particulièrement celle de la différenciation progressive des énormes parois cellulaires mégasporales. Il s'agissait notamment d'obtenir des éléments de comparaison avec le cas des Hydroptéridales, autres Ptéridophytes hétérosporées, étudiées depuis plusieurs années, à ce point de vue, par plusieurs chercheurs de notre Institut (1).

Ces recherches sont encore loin de leur terme; mais nous avons décelé, dans les sections microtomiques de la paroi mégasporale mûre de *S. myosurus* (Sow.) Alston, un type à ce point inédit et inattendu de structure membranaire interne que nous croyons utile de le signaler dès maintenant et d'en présenter quelques documents microphotographiques. Ceux-ci sont obtenus en microscopie *optique*, les clichés originaux (G × 2 000) étant agrandis deux ou trois fois.

La paroi sporale mûre comporte, de l'intérieur à l'extérieur, quatre couches distinctes (*endo-*, *méso-*, *exo-* et *périspore*), dont la structure révèle mainte particularité intéressante; mais il ne s'agira ici que de la couche la plus épaisse, attribuée à l'*exospore.* La figure 1 en montre un secteur étroit, dans une coupe normale à la surface sporale, après coloration au « fast green » et à la safranine, suivie de différenciation. L'exospore moyenne (zone *c*) retient alors seule la safranine, ce qui paraît bien traduire une imprégnation localisée de *subérine.* C'est dans cette couche que la structure en cause apparaît avec le plus de netteté, surtout en contraste de phase (2).

Il s'agit fondamentalement, on le voit, d'une structure *orientée*, où des séries de stries claires, *rectilignes et parallèles* sur une certaine longueur, sont diversement disposées. Chaque strie est constituée, d'autre part, d'une suite linéaire de « points », « perles » ou « granules », réfringents et très proches.

Ajoutons maintenant quelques précisions :

1° Dans la coupe *normale* à la surface sporale (*fig.* 1), les séries de stries parallèles sont disposées en larges bandes (5 dans le secteur figuré), radiales dans l'ensemble pour la paroi, mais grossièrement et irrégulièrement délimitées. Leurs limites latérales sont dues à l'interruption des « perles »

réfringentes et elles se traduisent, de ce fait, par une ligne sombre, imprécise (*voir* flèche blanche et *fig.* de détail 4; G × 6 000); mais elles sont surtout mises en évidence par le changement d'orientation des stries, d'une bande à l'autre. Dans une coupe *tangentielle* à la paroi et passant par cette couche, ces mêmes limites dessinent des polygones irréguliers (*fig.* 3). Cette structure occupe donc des *polyèdres* irréguliers, vus en coupe longitudinale sur les figures 1 et 2 et transversale sur la figure 3. Les coupes *obliques* donnent des images intermédiaires, qui confirment cette interprétation.

2° Au sein de chacune des larges bandes radiales des figures 1 ou 4, l'orientation des fines stries parallèles est constante et toujours *oblique* par rapport au rayon sporal; mais elle varie d'une bande à l'autre. De fait, les orientations radiales et concentriques sont pratiquement exclues. La figure 2 donne un exemple de stries *presque* périclines; mais c'est l'obliquité qui est de règle.

3° Les « stries » parallèles sont bien constituées, comme il a été dit plus haut, de « points » ou « granules » séparés, mais plus proches l'un de l'autre sur la même « ligne » que d'une ligne à l'autre. Suivant la valeur relative de ces deux écarts, l'impression visuelle dominante sera celle de stries simplement parallèles, de lignes croisées ou d'un pointillé uniforme et régulier.

4° L'exploration d'une section fine, par la vis micrométrique, apporte une autre précision. Les alignements parallèles d'une bande radiale, comme celles de la figure 1, se poursuivent en profondeur, dans toute l'épaisseur du polyèdre observé; mais c'est par l'image, fort nette, d'un *glissement* continu de tout le faisceau de stries parallèles, et non par l'image répétée de leur disparition et de leur réapparition. Cette continuité implique, selon nous, que les files granulaires sont assez proches, dans une direction, pour que l'œil les confonde, alors qu'elles sont un peu plus écartées dans une autre. Ces files sont donc groupées en « plaquettes », elles-mêmes disposées parallèlement. Au total, il y a *orientation suivant les trois dimensions de l'espace*, avec une différence d'écart possible entre les points,

Explication des planches (Photos L. Waterkeyn).

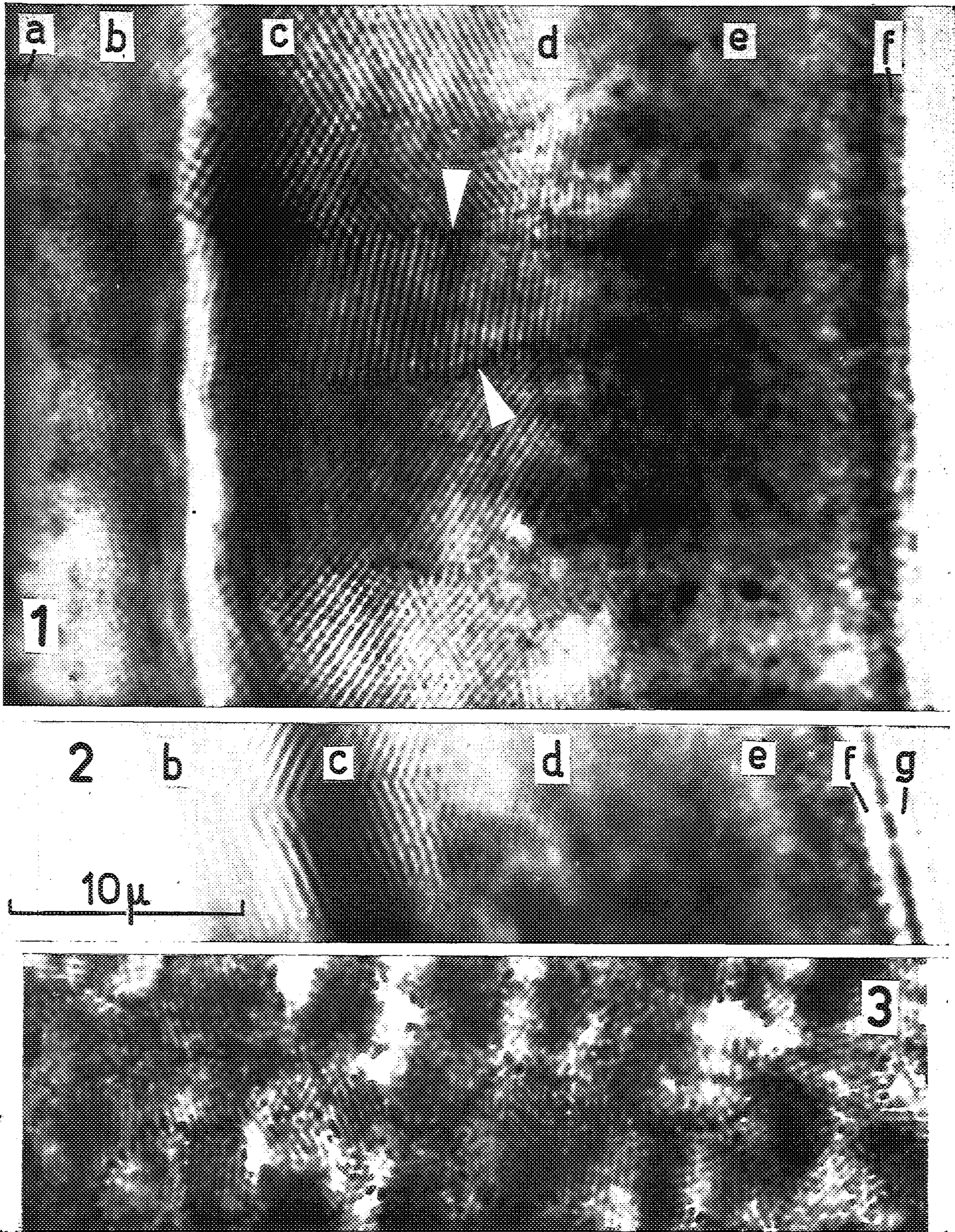
Sections microtomiques dans une paroi mégasporale mûre de *Selaginella myosurus*. Chacune des deux échelles vaut pour les trois documents de la planche (pl. I : G × 4 000; pl. II : G × 6 000). Contraste de phase pour les figures 1, 4 et 6; fond clair pour la figure 5; coloration par la safranine suivie de différenciation pour les figures 1, 2 et 4; sans différenciation pour les figures 3, 5 et 6.

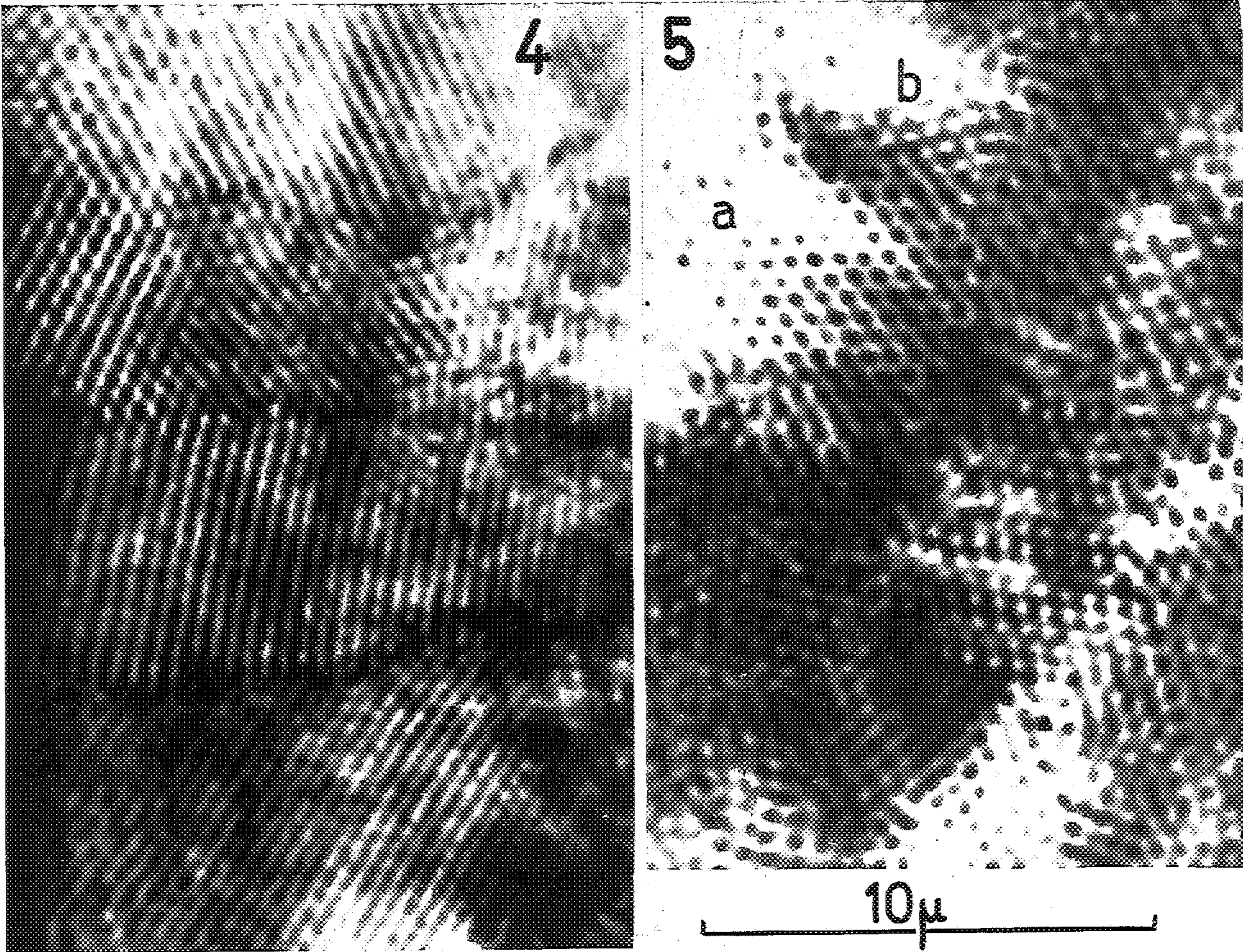
Fig. 1. — Section normale à la surface sporale.
*a*, amorce de la périspore; zones *b* à *f*, exospore (détails dans le texte); mésospore et endospore écartées.

Fig. 2. — Même orientation; périspore absente à ce niveau; mésospore en place (*g*).

Fig. 3. — Coupe tangentielle, montrant les limites des polyèdres, à peu près au niveau de la zone *d*.

PLANCHE I.




4
5
a
b
10μ

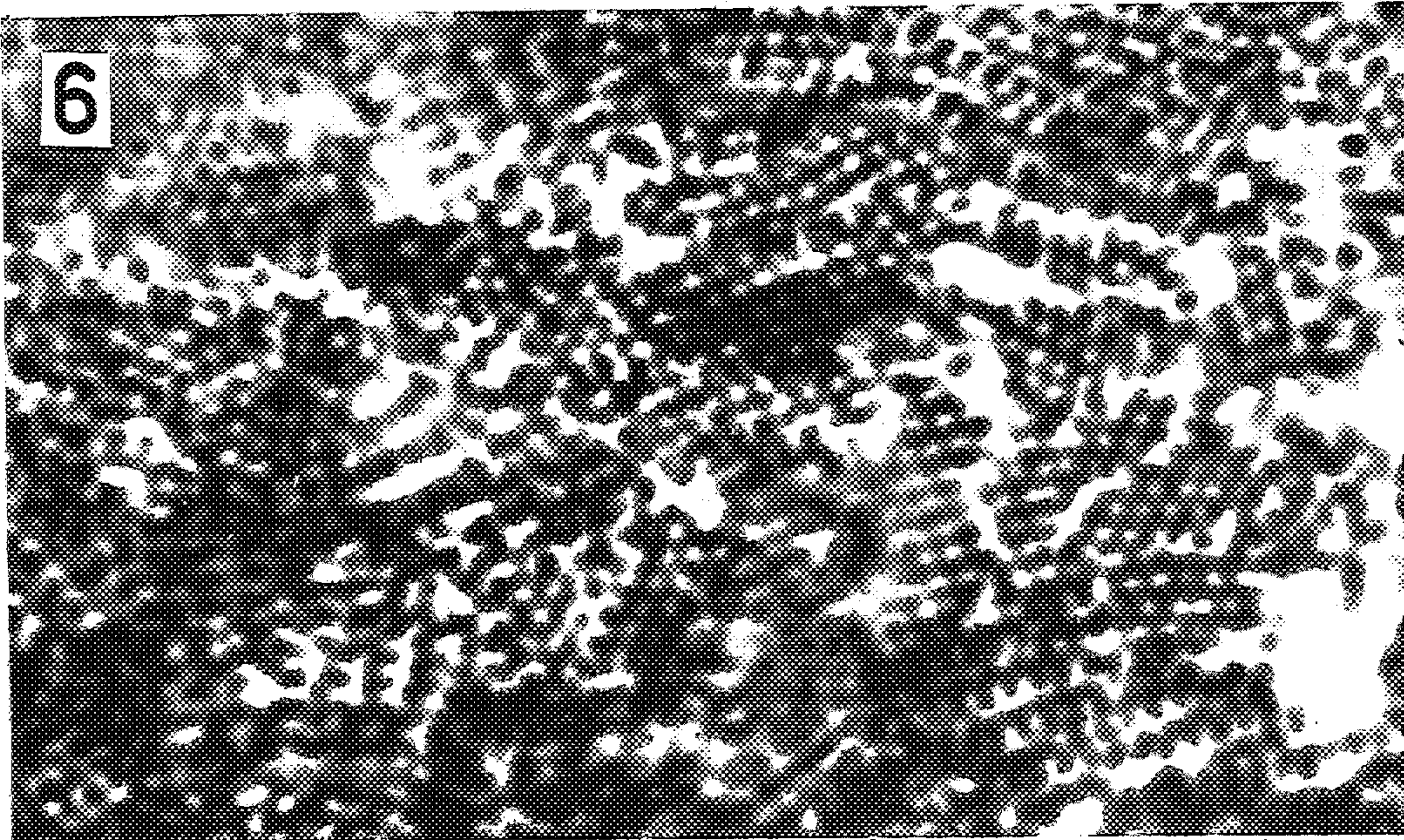

6

Fig. 4. — Détail agrandi de la partie centrale de la figure 1.

Fig. 5. — Coupe tangentielle au niveau de la zone *c*, montrant bien la discontinuité des « perles » alignées.

Fig. 6. — Même détail sur des lambeaux membranaires déchirés.

suivant chacune d'elles. On ne peut manquer de songer à une structure *cristalline* ou paracristalline.

Dès que les limites du polyèdre sont dépassées en profondeur, l'orientation des stries change brusquement.

5° La structure représentée comporte, indubitablement, un élément *continu* et un élément *discontinu*. La figure 5 montre particulièrement bien la séparation des « perles » alignées. Elle montre aussi que, suivant la plage observée (ou la mise au point), les points isolés peuvent se présenter en plus clair sur fond sombre ou en plus sombre sur fond clair. De fait, il est parfois difficile de décider quel est celui des deux éléments qui a retenu le colorant : trame colorable, creusée de minuscules alvéoles incolores, ou granules colorables, séparés par une trame incolore. Néanmoins, l'examen attentif *des bords* de lambeaux de coupes les plus minces a récemment permis d'obtenir une réponse inéquivoque. Sur la figure 6, par exemple, obtenue d'après une préparation non différenciée, les lambeaux membranaires, déchirés et très minces, sont colorés, perforés de trous clairs et dentelés sur leurs bords, comme ceux d'un timbre-poste. C'est bien l'élément continu, intergranulaire, qui a retenu le colorant.

Dans les limites de notre information, ce type extrêmement curieux de structure n'a été décelé *dans aucune paroi cellulaire végétale*. On ne trouve rien de ce genre dans les travaux — guère nombreux — qui décrivent les parois sporales des Sélaginelles ([3]). Mais les résultats de notre enquête sont tout aussi négatifs s'il s'agit d'autres végétaux ([4]). Les nombreux documents obtenus ces dernières années en microscopie électronique ne nous éclairent pas davantage. Une seule, croyons-nous, a été réalisée dans une paroi mégasporale de Sélaginelle (*S. selaginoides*) ([5]), et reproduite dans le récent « Atlas » d'Erdtman (1957, II). Elle ne montre aucune trace d'orientation et la structure est plus spongieuse que granulaire, car les deux éléments y apparaissent anastomosés et continus, l'un et l'autre. Les auteurs relèvent seulement — et sans autre commentaire — le contraste que cette image présente avec celle de la texture *lamellaire* des parois sporales de *Lycopodium*. Or nous avons retrouvé — et toujours en microscopie *optique* — une structure granulaire non orientée, à peu près conforme à ce document d'Erdtman, dans l'exospore d'autres Sélaginelles (ex. *S. denticulata*) ; et elle correspond, en somme, à celle des couches internes de l'exospore et à celle de la mésospore chez *S. myosurus*.

Nous nous efforçons actuellement de préciser la nature et les conditions d'apparition de cette structure, au cours du développement sporal, et de vérifier ce que la microscopie électronique permettra d'y ajouter.

(*) Séance du 22 février 1960.

(1) TOURNAY, *La Cellule*, 54, 1951, p. 165; FELLER, *Ibid.*, 55, 1953, p. 307; 58, 1957, p. 169; DEMALSY, *Ibid.*, 56, 1953, p. 5; 59, 1958, p. 233; BOTERBERG, *Ibid.*, 58, 1956, p. 79.

(2) La bande horizontale plus sombre, à la limite externe de la zone *c*, correspond à une coloration plus intense.

(3) FITTING, *Bot. Zeitg.*, 58, 1900, p. 107; LYON, *Bot. Gaz.*, 40, 1905, p. 285; PIENIAZEK, *C. R. Soc. Sc. Varsovie*, 31, 1938, p. 211.

(4) *Cf. e. a.* : TREIBER, *Chemie der Pflanzenzellwand*, 1957; FREY-WYSSLING, *Die Pflanzliche Zellwand*, 1959, Berlin, Springer.

(5) AFZELIUS et al., *Svensk Bot. Tidskr.*, 48, 1954, p. 155.

(*Institut Carnoy, Louvain, Belgique, Département Cytologique et Botanique.*)

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Note sur un problème d'estimation de paramètres; application aux groupes sanguins.* Note (*) de M. **Roger Huron**, présentée par M. Henri Villat.

*Position du problème.* — Considérons une population parente stratifiée P dont les strates seront représentés par $S_1, S_2, \ldots, S_n$. Par hypothèse, la probabilité pour un individu d'appartenir au strate $S_i$ est $f_i(t_1, t_2, \ldots, t_l)$, les $f_i$ étant des fonctions connues des paramètres inconnus : $t_1, t_2, \ldots, t_l$. Il peut arriver qu'un échantillon non exhaustif extrait au hasard de P contienne, d'une part des individus dont l'appartenance à chacune des classes $S_i$ est parfaitement déterminée et, d'autre part, des individus pour lesquels persistent des doutes. Nous supposerons par exemple que les effectifs observés dans chacune des classes $S_i$ est $a_i (i = 1, 2, \ldots, n)$ et qu'il y a $b$ individus dont on sait seulement qu'ils appartiennent à la réunion des classes $S_j$ $(j = 1, 2, \ldots, k; k < n)$.

Il s'agit d'estimer les paramètres $t_1, t_2, \ldots, t_l$ à partir d'un tel échantillon.

*Procédés d'estimation par approximations successives.* — Désignons par E l'échantillon formé par les individus parfaitement identifiés et par E′ celui des individus incomplètement identifiés.

L'estimation des $t_\lambda$ par la méthode du maximum de vraisemblance appliquée à E conduit au système

$$(1) \qquad \sum^{i} \frac{a_i}{f_i} \frac{\partial f_i}{\partial t_\lambda} = 0 \qquad (\lambda = 1, 2, \ldots, l).$$

Soient $t_{10}, t_{20}, \ldots, t_{l0}$ les estimations données par (1), il est alors possible de calculer

$$(2) \qquad (\Delta a_j)_0 = \frac{b f_{j0}}{\sum_j f_{j0}},$$

puis de faire une nouvelle estimation des paramètres inconnus à l'aide du nouveau système

$$(3) \qquad \sum_i \frac{a_i + (\Delta a_i)_0}{f_i} \frac{\partial f_i}{\partial t_\lambda} = 0 \qquad (\lambda = 1, 2, \ldots, l).$$

Le procédé d'itération se poursuit à partir des nouvelles valeurs $t_{11}$, $t_{21}, \ldots, t_{l1}$ fournies par le système (3), où certains $(\Delta a_i)_0$ peuvent être nuls.

*Propriété des estimations.* — Si le procédé converge et si $\theta_\lambda$ est la limite de $t_\lambda$ on aura pour valeur limite des $\Delta a_j$ :

$$\Delta a_j = b \frac{f_j(\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_l)}{\sum_j f_j(\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_l)} \qquad (j = 1, 2, \ldots, k) \tag{4}$$

et les $\theta_\lambda$ seront solutions du système suivant :

$$\sum^i \frac{a_i}{f_i} \frac{\partial f_i}{\partial t_\lambda} + \frac{b}{\sum_j f_j} \sum^j \frac{\partial f_j}{\partial t_\lambda} = 0 \qquad (\lambda = 1, 2, \ldots, l). \tag{5}$$

Cela posé, nous pouvons considérer l'échantillon observé comme formé de deux échantillons indépendants, l'un $E_1$ dont les valeurs observées seraient

$$a_1, \quad a_2, \quad \ldots, \quad a_k, \quad a'_{k+1}, \quad a'_{k+2}, \quad \ldots, \quad a'_n$$

et l'autre $E_2$ serait formé par les $b$ individus appartenant à la réunion des classes $S_j$ complété par des individus en nombres : $a''_{k+1}, a''_{k+2}, \ldots, a''_n$ tels que

$$a'_{k+1} + a''_{k+1} = a_{k+1}, \qquad \ldots, \qquad a'_n + a''_n = a_n.$$

La « vraisemblance » du couple $(E_1, E_2)$ est alors proportionnelle à

$$(f_1^{a_1}, f_2^{a_2}, \ldots, f_k^{a_k}, f_{k+1}^{a'_{k+1}}, \ldots, f_n^{a'_n})(f_1 + f_2 + \ldots + f_k)^b f_{k+1}^{a''_{k+1}} \ldots f_n^{a''_n} = f_1^{a_1} f_2^{a_2} \ldots f_n^{a_n} (f_1 + f_2 + \ldots + f_k)^b.$$

On voit immédiatement que les valeurs des $t_\lambda$ qui rendent maximale cette vraisemblance sont solution du système (5). On peut donc dire que les solutions obtenues par approximations successives sont les « meilleures » au sens de R. A. Fisher.

Pratiquement, il est souvent plus facile de résoudre (1) que (5).

*Application.* — Les données suivantes se rapportent à des groupages sanguins effectués sur une tribu (Kamadjas) du Sahara français (Professeur agrégé J. Ruffié et Docteur J. Ducos, Mission de 1959).

La température ayant altéré une partie du sérum anti-N on a obtenu les résultats suivants :

| Phénotypes. | (M). | (MN). | (N). | (M +). | Total. |
|---|---|---|---|---|---|
| Valeurs observées.... | $a = 33$ | $b = 41$ | $c = 117$ | $d = 184$ | $T = 375$ |

Soit $q$ la fréquence du gène N, $p$ celle du gène M : $p = 1 - q$. On obtient

$$q_0 = \frac{b + 2c}{2(a + b + c)}, \qquad q_n = \frac{b + 2c}{2T} + \frac{d}{T} \frac{q_{n-1}}{1 + q_{n-1}}.$$

Soit après six itérations, $q = 0{,}5384$.

L'équation vérifiée par $q$ serait dans ce cas très simple :

$$2Tq^2 + (b + 2a)q - (b + 2c) = 0.$$

(*) Séance du 22 février 1960.

AÉROTHERMIQUE. — *Transmission de chaleur d'un gaz à un lit de particules solides en état de fluidisation.* Note (*) de MM. **Edmond A. Brun** et **Gérard Donnadieu**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Nous considérons un lit fluidisé limité par un cylindre de révolution vertical (aire de la section droite $\sigma$) et parcouru par un gaz qui entre à une température $T_e$ différente de la température moyenne des particules solides.

Nous faisons les hypothèses suivantes, raisonnablement justifiées *a posteriori* par les résultats expérimentaux : le lit est thermiquement isolé de l'extérieur et la température T du fluide est la même en tout point d'une section droite; d'une manière plus générale, l'écoulement du gaz est à une dimension; les particules solides sont sphériques (diamètre $d$), uniformément distribuées et, à cause de la faible valeur de $d$, isothermes; par suite du brassage intense des particules, leur température $\theta$ est la même, à un instant donné $t$, en tout point du lit; les propriétés physiques des particules et celles du gaz sont constantes ($\rho$ et $c_p$ sont respectivement la masse volumique et la chaleur spécifique à pression constante du gaz; $\rho_s$ et $c_s$ sont les valeurs correspondantes du solide); la hauteur L du lit est assez grande pour que le gaz sorte du lit à une température $T_s$ égale à $\theta$ (l'expérience montre qu'il suffit d'une hauteur très faible du lit pour qu'une telle condition soit réalisée).

Nous définirons la vitesse moyenne $u$ du fluide dans la colonne fluidisée par l'expression, $G = \rho u \varepsilon$, où G est le débit massique par unité d'aire de la section droite de la colonne supposée vide et $\varepsilon$ la porosité du lit ou rapport du volume occupé dans le lit par le gaz au volume total du lit. La vitesse $u\varepsilon = u_0$ serait la vitesse dans le cylindre en l'absence de particules.

2. La chaleur cédée pendant le temps $dt$ par le gaz, supposé à température plus élevée que le solide, est égale à la chaleur gagnée par les particules solides dont la température s'élève de $d\theta$ pendant le temps $dt$. Ainsi,

$$G c_p (T_e - \theta)\, dt = (1 - \varepsilon)\, \rho_s c_s \mathrm{L}\, d\theta. \tag{1}$$

A cette équation globale, il faut joindre l'équation différentielle qui exprime que la variation de température du gaz, $d$T, dans une tranche d'épaisseur $dx$, située à la cote $x$ comptée à partir de la section d'entrée, est due à la transmission de chaleur par convection entre le gaz et les particules (on néglige les phénomènes de conduction thermique à l'intérieur du lit). En désignant par $d$S la surface de contact entre particules et gaz dans la tranche et par $dm$ la masse de gaz dans la tranche, on a, en

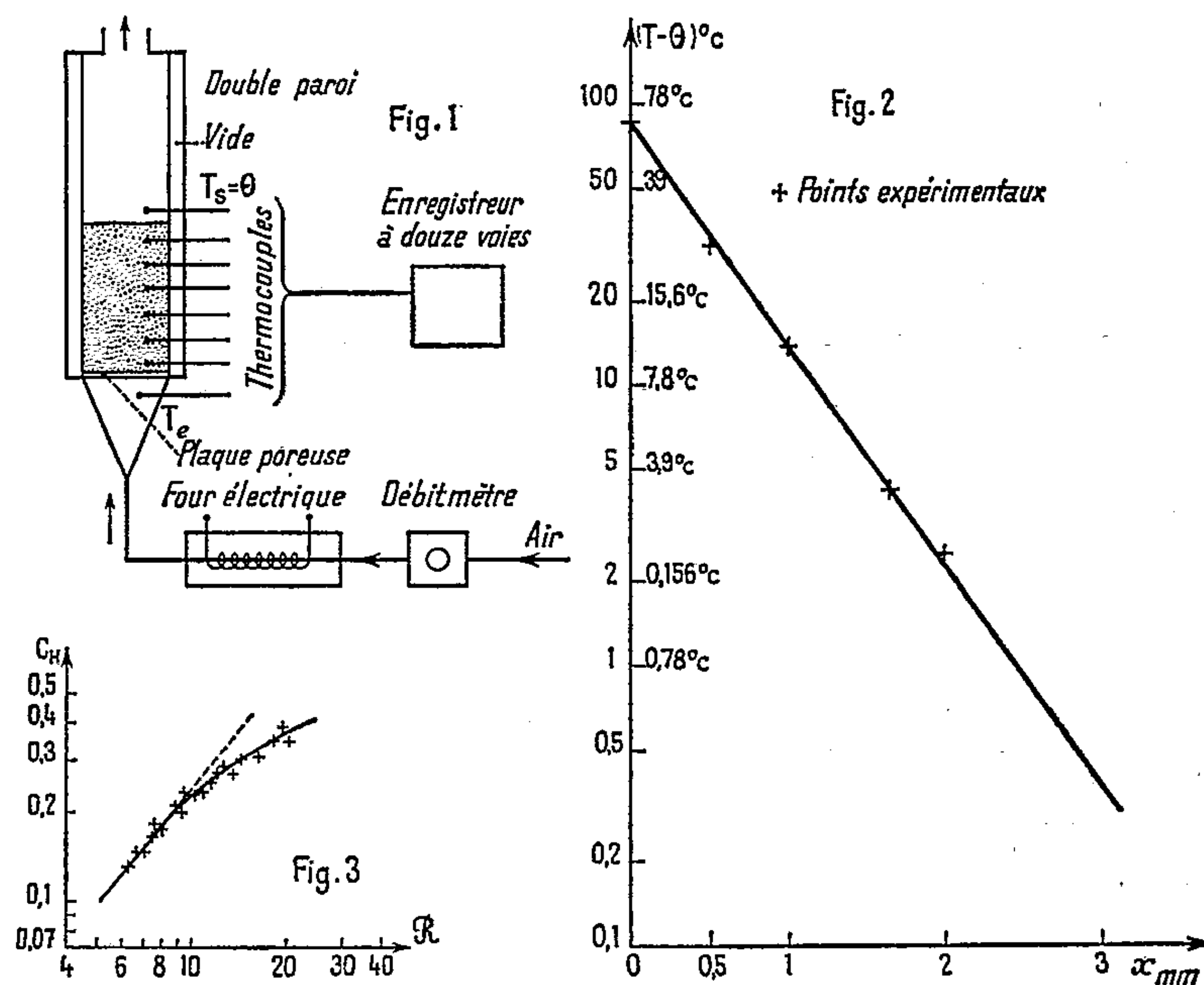
désignant par $\alpha$ le coefficient de convection,

$$c_p\left(\frac{\partial T}{\partial t} + u\frac{\partial T}{\partial x}\right) dm\, dt = \alpha(\theta - T)\, dS\, dt. \tag{2}$$

Les variations de la température T en fonction du temps et en un point déterminé sont toujours petites par rapport aux variations de T en fonction de la cote $x$ à un instant déterminé (régime quasi permanent); dans ces conditions, la relation (2) devient

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\alpha}{\varepsilon\rho u c_p}\,\frac{dS}{\sigma\, dx}(\theta - T) = (1-\varepsilon)\, C_H \frac{\theta - T}{\zeta}, \tag{3}$$

$C_H = \alpha/Gc_p = \alpha/\rho u_0 c_p$ est le coefficient de transmission de la chaleur (ou nombre de Stanton); $\zeta$ est le rapport, égal à $d/6$ dans le cas de particules sphériques, du volume d'une particule à sa surface.




L'équation (3) conduit directement à

$$\frac{T-\theta}{T_e - \theta} = \exp\left[-(1-\varepsilon)\, C_H \frac{x}{\zeta}\right]. \tag{4}$$

Compte tenu du fait que $\zeta$ est très petit devant la hauteur L, les équations (1) et (4) conduisent aux deux relations

$$\frac{T_e - \theta}{T_e - \theta_0} = \exp\left[-\frac{Gc_p}{(1-\varepsilon)\rho_s c_s L}\, t\right], \tag{5}$$

$$\frac{T_e - T}{T_e - \theta_0} = \left\{1 - \exp\left[-(1-\varepsilon)\, C_H \frac{x}{\zeta}\right]\right\} \exp\left[-\frac{Gc_p}{(1-\varepsilon)\rho_s c_s L}\, t\right], \tag{6}$$

$\theta_0$ est la température initiale des particules solides.

3. Les lois de variation de la température $\theta$ des particules solides en fonction du temps $t$ et de la température T du gaz en fonction de la cote $x$ et du temps $t$ ont été établies expérimentalement à l'aide de l'appareil représenté sur la figure 1. L'air, chauffé dans un four électrique, pénètre dans le lit en traversant une plaque poreuse; des thermocouples, situés à diverses cotes, permettent l'enregistrement de la température T du gaz en fonction du temps, et cela pour diverses valeurs de $x$. La variation de la température T avec la cote est localisée sur une petite hauteur qui suit la section d'entrée; les thermocouples sont très près les uns des autres dans cette région (huit pour le premier centimètre).

4. La courbe de variation exponentielle de la température T en fonction du temps, pour une cote $x$ donnée, s'est trouvée vérifiée à la précision expérimentale; en particulier, à la sortie, où la température $T_s$ de l'air est égale à $\theta$, la relation (5) a été retrouvée expérimentalement.

De même, conformément à la relation (4), la différence de température $T - \theta$ varie exponentiellement avec la cote $x$ (*fig.* 2).

La pente de la droite obtenue

$$2,3\,\frac{\log(T_e-\theta)-\log(T-\theta)}{x}=(1-\varepsilon)\,\frac{C_H}{\zeta} \tag{7}$$

permet de calculer la valeur de $C_H$, si l'on connaît $\varepsilon$ et $\zeta$.

Il est permis de penser que $C_H$ dépend essentiellement des particules solides et de la vitesse massique G. Un examen plus précis des divers paramètres qui interviennent dans l'échange convectif permet d'exprimer $C_H$ sous la forme non dimensionnelle

$$C_H=f\left(\mathcal{R},\ \mathcal{P},\ \frac{\zeta}{d},\ \frac{\rho_s}{\rho}\right) \tag{8}$$

Le nombre de Reynolds $\mathcal{R}$ peut être défini par $Gd/\mu = u_0 d/\nu$, où $d$ est la dimension caractéristique de la particule; le nombre de Prandtl est caractéristique des propriétés du gaz, $\mathcal{P} = \mu c_p/\lambda$; $\zeta/d$ est un facteur de forme de la particule.

A titre d'exemple, est représentée la courbe (*fig.* 3) qui donne $C_H$ en fonction de $\mathcal{R}$ ($5 < \mathcal{R} < 25$), dans le cas de l'air ($\mathcal{P} = 0,72$), pour des particules sphériques ($\zeta/d = 1/6$) ayant un diamètre de 400 μ. Pour des nombres de Reynolds inférieurs à 10, on a très sensiblement :

$$C_H = 0,0121\ \mathcal{R}^{1,3}. \tag{9}$$

Pour des nombres de Reynolds plus élevés, $C_H$ augmente moins vite avec $\mathcal{R}$, probablement à cause de l'augmentation rapide de la porosité avec $\mathcal{R}$.

(*) Séance du 22 février 1960.

THERMODYNAMIQUE. — *Cryométrie à haute température en milieu sel fondu, de solutions de substances volatiles (halogénures métalliques).* Note de MM. **Georges Petit** et **Ali Seyeddi**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'étude cryométrique de solutions de substances volatiles dans les sels fondus peut sembler *a priori* impossible par suite, d'une part, de leur introduction quantitative délicate dans un bain porté à haute température, rendant ainsi difficile la préparation d'une solution titrée et, d'autre part, de l'instabilité thermique à laquelle on peut sans doute s'attendre.

Cependant, nous avions observé dans des expériences antérieures (1), que des ions constitutifs de substances volatiles à l'état pur dans ces conditions de température, se trouvaient en présence dans des milieux chimiquement et thermiquement stables en fonction du temps.

Nous avons alors pensé qu'il était possible de préparer de telles solutions en ajoutant dans le solvant des molécules salines stables, donatrices par dissolution d'ions, et choisies de telle sorte, par leurs natures, leurs masses, la nature et la charge de ces ions que ceux-ci représentent les constituants d'une substance qui eut été volatile à l'état pur; autrement dit nous ajoutons sous une forme stable et ionisable deux ou plusieurs substances susceptibles de former par une double décomposition éventuelle une substance volatile, dont les ions élémentaires se trouvant ainsi en présence, la placent en quelque sorte de *façon potentielle* en solution.

Le problème est simplifié au point de vue cryométrique si nous pouvons ajouter des substances telles que les ions « supports » des ions étudiés soient communs avec ceux du solvant (cette condition n'étant évidemment pas indispensable).

Nous avons donc mis en présence pour les sels suivants, l'halogénure alcalin et le fluorure ionisable (ici peu volatil).

*a. En solution de fluorure de sodium* (F 998° C) :

| Substances formatrices. | Substance volatile possible. | Point d'ébullition (P. É.) ou de sublimation (P. S.) (2) (°C). |
|---|---|---|
| $4\,ClNa + F_4Th$ | $Cl_4Th$ | P. S. : 720 |
| $4\,BrNa + F_4Th$ | $Br_4Th$ | P. S. : 610 |
| $4\,INa + F_4Th$ | $I_4Th$ | instable |
| $3\,ClNa + F_3Al$ | $Cl_3Al$ | P. É. : 182 |
| $3\,BrNa + F_3Al$ | $Br_3Al$ | P. É. : 263,3 |

*b.* En solution de fluorure de potassium (F 850° C) :

| Substances formatrices. | Substance volatile possible. | Point d'ébullition (P. É.) ou de sublimation (P. S.) (2) (°C). |
|---|---|---|
| $F_4Ti.2FK + 4\,ClNa$ | $Cl_4Ti$ | P. É. : 136,4 |
| $F_4Zr.2FK + 4\,ClNa$ | $Cl_4Zr$ | P. S. : 300 |

Nous avons constaté pour ces substances un non regroupement sensible

en molécules entières, tout au moins en solutions diluées, traduit par :

*a.* une parfaite stabilité de la dépression du point de fusion en fonction du temps, révélant ainsi une non formation de la substance volatile pouvant en principe prendre naissance;

*b.* une coupure complète, du moins à nos hautes dilutions, traduite par des courbes de Raoult pratiquement horizontales, avec la valeur limite de $(1/K)(\Delta t/M)$ égale au nombre total d'atomes constitutifs.

La coexistence de la non volatilité pratique et de l'ionisabilité nous a suggéré un rapport entre ces deux propriétés.

Nous devons discriminer semble-t-il une volatilité moléculaire élevée dans le cas des halogénures, et une volatilité ionique négligeable à haute dilution.

Il est possible de penser que tous les facteurs pouvant amener une rétrogradation de dissociation de la substance dissoute provoqueront une certaine volatilité de l'ensemble neutre qui prend alors naissance.

Il n'est même pas interdit de penser que, partant d'une température élevée à ionisation totale, nous puissions arriver par *abaissement* de température à une volatilité moléculaire élevée.

L'influence de la rétrogradation de dissociation nous semble étayée par l'exemple suivant :

Alors que la cryométrie de $Cl_4Ti$ dans FK (F 850°) montre une non volatilité de la substance dissoute, il n'en est pas de même de la cryométrie de $F_4Ti.2FNa$ dans ClNa ([1]), qui révèle une volatilité de $Cl_4Ti$, ce qui s'explique par une rétrogradation de dissociation due à l'abaissement de température de fusion du solvant certes, mais aussi à l'action de masse des ions $Cl^-$. La volatilité pouvant être suivie par l'étude cinétique du relèvement du point de fusion en fonction du temps. Exemple encore plus net. Le chlorure de zinc est stable dans FNa mais volatil dans l'eutectique FLi-FK (F 483° C) ([3]).

Ces techniques simples nous ouvrent l'étude cryométrique, en milieu sel fondu, de la clivabilité et de la tension de vapeur en solution des substances volatiles que sont les halogénures de métaux lourds.

Notons que ces notions peuvent sans doute s'appliquer aux cas plus difficiles de substances à anions (par exemple) complexes instables lors de la fusion.

La volatilité d'un tronçon moléculaire étant d'autant plus élevée que sa concentration dans le liquide de fusion est plus grande. Outre des facteurs physiques évidents, cette concentration doit être d'autant plus forte que le cation est plus accepteur de l'ion issu de la coupure anionique; ce qui explique la stabilité maximale des sels alcalins.

*En résumé*, il nous a paru intéressant de montrer une relation entre la volatilité d'une substance dissoute et sa structure en solution à haute température.

(1) G. PETIT et Mlle CH. BOURLANGE, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 457.
(2) *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland.
(3) Mlle CH. BOURLANGE et SAÜL ZIOLKIEWICZ, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2170.

THERMODIFFUSION. — *Principe d'une méthode d'étude de l'effet Soret par enregistrement photoélectrique de la variation de l'indice de réfraction des solutions électrolytiques.* Note de MM. **Jacques Chanu** et **François Parra**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Un dispositif d'enregistrement photoélectrique a été adapté au système interférométrique permettant de déceler les faibles variations d'indice résultant de la thermodiffusion dans une cellule à gradient thermique vertical (effet Soret pur) (1).

L'étude de la diffusion thermique en phase liquide revêt actuellement deux aspects principaux :

— Tout d'abord, par l'étude phénoménologique, on cherche à analyser le processus d'établissement de l'équilibre Soret dans une solution, en fonction du temps et des principaux paramètres physiques et géométriques.

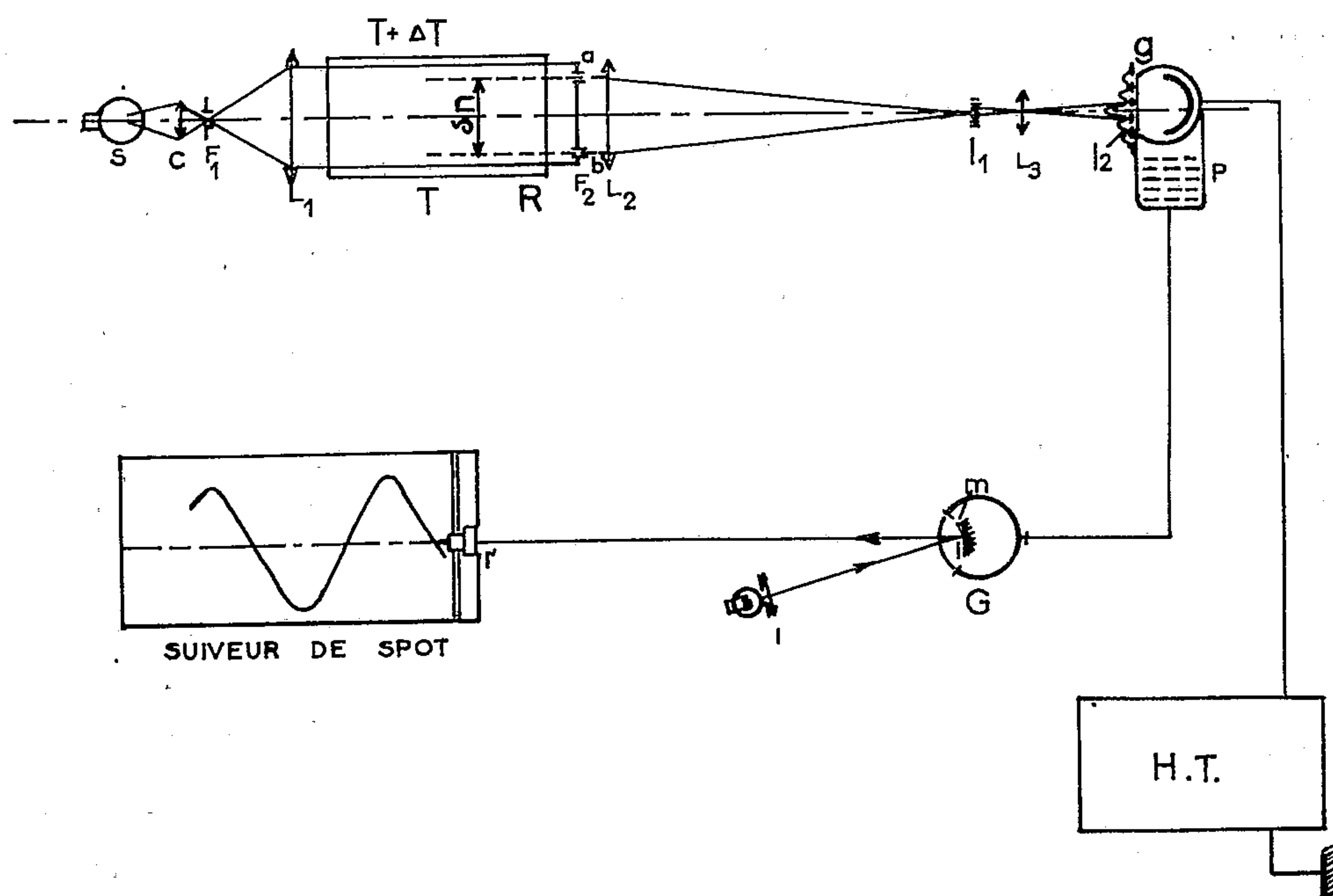



Fig. 1. — Schéma de principe du montage.

— En second lieu, on détermine l'importance de la séparation par thermodiffusion des constituants dans la perspective d'une interprétation ultérieure des résultats sous l'angle de la structure moléculaire des solutions.

Au point de vue expérimental, dans l'un et l'autre cas, il convient de mettre en œuvre des méthodes d'observation aussi précises et sensibles que possible, d'autant que la diffusion thermique pure, qui s'établit dans

les milieux que nous étudions ici (électrolytes en solution aqueuse) sous l'action d'un gradient thermique vertical, se révèle par des effets particulièrement discrets ([2]).

Indiquons encore, pour justifier la recherche de méthodes expérimentales précises, que les développements théoriques récents ont mis en lumière la nécessité de connaître, plus encore que la valeur absolue du coefficient Soret $s_T = d\,(\mathrm{Log}\,m)/d\mathrm{T}$ ($m$, molalité; T, température), l'allure de ses variations en fonction de la concentration et de la température [([2]) à ([6])].

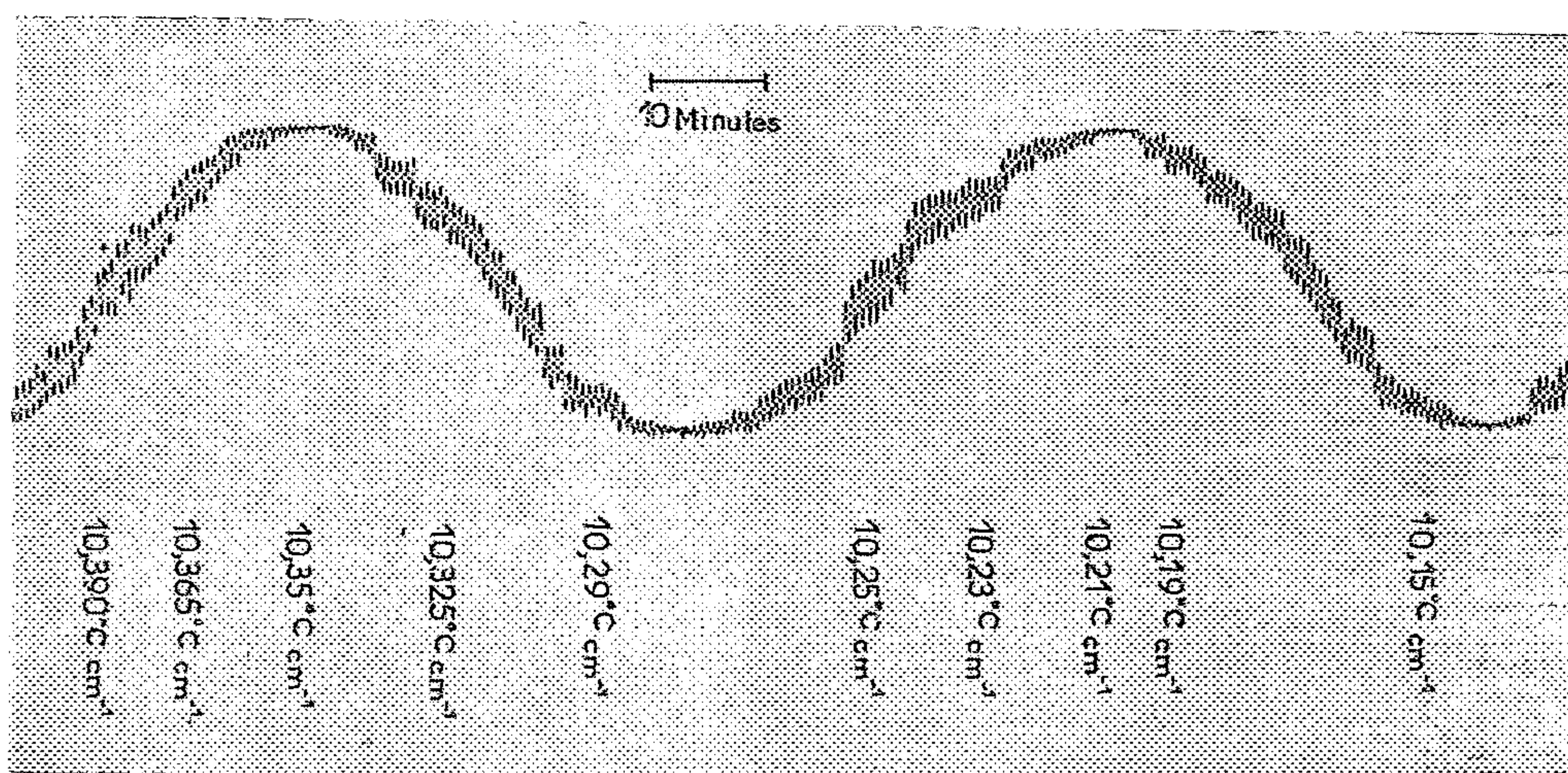



Fig. 2. — Enregistrement du déplacement des franges d'interférence. La variation du gradient thermique dans la cellule au cours du temps est indiquée en °C.cm⁻¹.

Nous avons réalisé dans ce but le montage (*fig.* 1) où l'on peut distinguer trois parties :

1° Un élément interférométrique utilisant le principe des franges de Young et représenté sur le schéma par l'ensemble compris entre la source S et la première image $I_1$ de la fente d'entrée. Le gradient d'indice $\partial n/\partial z$, dû à la thermodiffusion dans le liquide de la cellule R détermine, entre les rayons lumineux supérieurs et inférieurs correspondant aux fentes $a$ et $b$ de $F_2$, une différence de marche optique $\Delta$. Au foyer $I_1$ de l'objectif $L_2$ apparaît un système de franges d'interférence à l'intérieur des franges de diffraction.

2° Un élément d'amplification :

$\alpha$. optique : les franges sont agrandies à la dimension d'une grille $g$ au moyen de la lentille $L_3$;

$\beta$. électronique : les franges élargies $I_2$ viennent se former sur la fenêtre d'un photomultiplicateur P couverte par la grille $g$ dont les éléments sont parallèles aux franges. Au cours du temps, la variation de la différence de

marche Δ provoque le déplacement des franges et module le flux lumineux reçu par le photomultiplicateur.

3° La troisième partie enregistre le phénomène, c'est-à-dire la modulation du flux lumineux au moyen d'un suiveur de spot. Celui-ci reçoit, sur la cellule baladeuse, le faisceau lumineux d'un système de Poggendorf. Le miroir mobile est celui d'un galvanomètre G qui transmet ainsi la réponse du photomultiplicateur.

A titre d'exemple, nous présentons la reproduction d'un enregistrement obtenu au cours d'une expérience test (*fig.* 2). Dans celle-ci le déplacement des franges a été artificiellement obtenu par une modification lente du gradient thermique, la cellule contenant alors de l'eau pure. Rappelons que nous avons montré par ailleurs comment on pouvait, par ce type d'expérience, « tarer » thermiquement la cellule (7).

L'enregistrement du déplacement des franges d'interférence au cours de l'effet Soret se trouve ainsi, en principe, accessible par notre méthode.

(1) J. Chanu et J. Lenoble, *Comptes rendus*, 250, 1955, p. 949.
(2) J. Chanu, *Thèse*, Paris, 1957.
(3) J. N. Agar, *Rev. of pure and appl. Chem.*, 8, 1958, p. 1; *The structure of Electrolytic Solutions*, 1959, p. 200.
(4) L. G. Longsworth, *The structure of Electrolytic Solutions*, 1959, p. 183.
(5) K. F. Alexander, *Z. physik. Chem.* (Leipzig), 203, 1954, p. 181.
(6) B. Baranowski, A. Baranski et A. Fulinski, *Roczniki Chemii*, 31, 1957, p. 229.
(7) J. Chanu, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 733.

TENSION SUPERFICIELLE. — *L'effet rotocinétique et l'état moléculaire des liquides*. Note de MM. **Marius Borneas** et **Ioan Băbuţia**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Des recherches expérimentales concernant l'effet rotocinétique (e. r.) dans le cas du glycol, de l'eau, du benzène et de l'alcool butylique ([1]), ([2]), ([3]), ont mis en évidence des courbes, fonctions de la température, avec un minimum caractéristique. On a étudié l'influence de différents facteurs sur ces courbes, et les conditions dans lesquelles elles sont reproductibles. Les résultats obtenus ont été confirmés également dans le cas d'autres liquides ([4]), ([5]), ([6]), ([7]).

Toutes ces mesures ont été faites dans un domaine restreint de température (o ∾ 25° C). Il s'imposait de mesurer l'e. r. dans tout le domaine de l'existence des liquides. En vue de cela nous avons effectué des mesures avec le benzène et l'eau. A cette occasion nous avons observé le fait remarquable que l'e. r. n'apparaît plus au-delà d'une certaine température, dépendant de la nature du liquide.

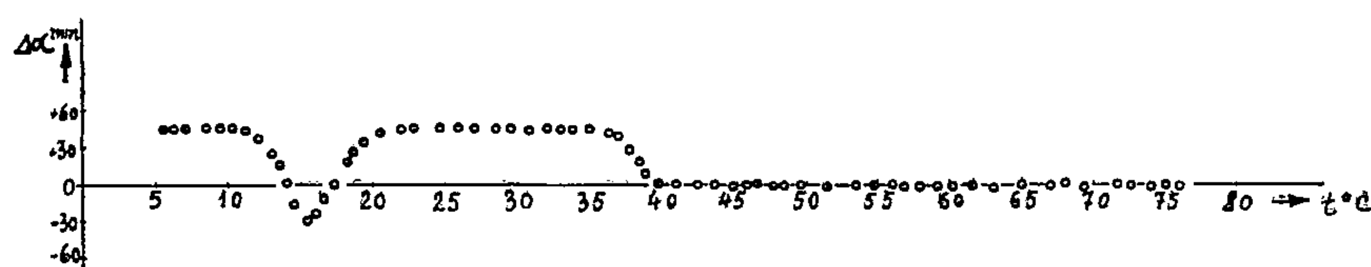



Fig. 1.

La figure 1 représente la différence entre la valeur en rotation ($n = 56$ t/mn) et la valeur en repos de l'angle à la rupture (sur le cadran de l'appareil Lecomte du Noüy) pour le benzène; la figure 2 représente la même courbe pour l'eau.

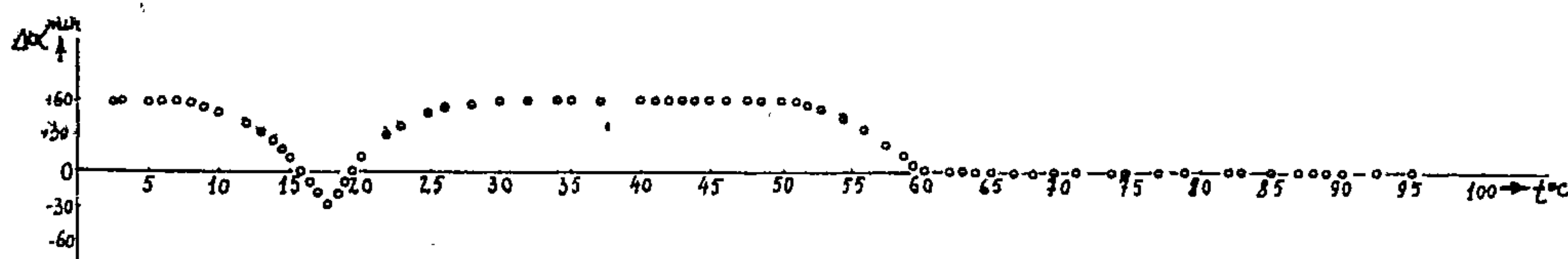



Fig. 2.

On voit l'apparition du minimum déjà connu, à environ 15 et 18° C respectivement, puis de nouveau une diminution de l'e. r. jusqu'à la disparition, à environ 40 et 60° C respectivement.

L'absence de l'e. r. à des températures plus élevées constitue un signe évident d'un changement de l'état moléculaire du liquide. Tchechko ([8])

a montré que, d'après les données de Sklar (9), obtenues par des effets magnétiques, il résulte que l'état moléculaire du benzène change à environ 40° C. Cela concorde parfaitement avec nos résultats.

Ainsi l'étude de l'e. r. confirme les opinions de ces auteurs qui soutiennent que le liquide se présente dans deux états différents : à des basses températures il se rapproche du solide, tandis qu'à des hautes températures il se rapproche du gaz (10).

Nous supposons que les choses se passent de la manière suivante. Dans la zone des basses température il existe ùn certain ordre dans l'arrangement des molécules, si l'on considère des volumes relativement grands. Il est probable que par la mise en rotation du liquide il se produit un certain réarrangement des molécules (au moins dans la pellicule tendue). Cela a pour conséquence une augmentation de la résistance à la rupture de la pellicule. C'est en cela que consisterait l'e. r. positif. Des conditions spéciales de concordance entre la fréquence de rotation et une certaine température, dépendant du traitement préalable du liquide, produisent un état spécial instable à l'agitation mécanique intense (2), (7) qui détermine une valeur diminuée, ou même négative, de l'e. r. Cela expliquerait l'existence du minimum.

Dans la zone des hautes températures l'agitation thermique empêche l'arrangement ordonné des molécules dont on a parlé, et par conséquent l'effet rotocinétique n'apparaît plus.

(1) M. Borneas et I. Băbuţia, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2865.
(2) M. Borneas et I. Băbuţia, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3281.
(3) M. Borneas et I. Băbuţia, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1036.
(4) M. Borneas et I. Băbuţia, *Studii şi cerc. şt. chim. Ac. R. P. R., Baza Timişoara*, 6, 1959, p. 153.
(5) M. Borneas et I. Băbuţia, *Acta Phys. Pol.*, 18, 1959, p. 521.
(6) M. Borneas et I. Băbuţia, Communication à la session scientifique de l'Institut Polytechnique de Timişoara, 28 décembre 1959.
(7) I. Băbuţia, Communication à la session scientifique de l'Académie de la R. P. R. Base de Timişoara, 20 janvier 1960.
(8) F. F. Tchechko, *Journal fisitcheskoï kimii*, 31, 1957, p. 2260.
(9) A. Sklar, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 669.
(10) *A voir* sur ce problème : E. Darmois, *L'État liquide de la matière*, Albin Michel, Paris, 1943.

(*Laboratoire de Physique de l'Institut Polytechnique, Timişoara.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Conductibilité électrique de couches minces d'or déposées sur une sous-couche de silicium.* Note (*) de M. **Henri Damany**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La conductibilité électrique de ces couches est particulièrement sensible à l'action de certains gaz, et l'on constate des écarts notables par rapport à la loi d'Ohm à la température ordinaire.

Les atomes d'or présentent sur support amorphe une mobilité très grande qui favorise la formation d'aggrégats dans une couche mince. Aussi certains auteurs ([1]), ([2]), ([3]) ont-ils étudié l'influence de différentes sous-couches. Nous présentons ici quelques résultats obtenus avec une sous-couche de silicium.

Le silicium était évaporé thermiquement au moyen d'un canon à électrons ([4]), l'or au moyen d'un creuset de molybdène. On comparait la conductibilité électrique obtenue sur silicium et sur verre nu. Les couches étaient évaporées et étudiées sous un vide meilleur que $3.10^{-6}$ mm Hg.

Si la couche de silicium a été exposée à l'air avant l'évaporation de l'or, on ne constate aucune amélioration de conductibilité par rapport au verre nu. Par contre, si l'on réalise les deux évaporations de silicium et or sans entrée d'air entre les deux, on observe un accroissement considérable de conductibilité sur le silicium. L'épaisseur de la couche de silicium ne semble pas avoir d'influence sur le phénomène dans le domaine d'épaisseur 50 à 1000 Å (mesurée par interférométrie); la conductibilité propre de la couche de silicium n'était en général pas mesurable (résistivité superficielle $R_{\square} > 10^{12}\,\Omega$); l'accroissement de conductibilité du dépôt se traduit par un facteur de $10^5$ à $10^6$ pour des couches d'or très minces. On constate en outre : 1° qu'il n'y a pas dispersion des valeurs de R obtenues sur différents supports de silicium par une même évaporation d'or, contrairement à ce qu'on observe souvent sur verre nu; 2° que les résistances or/silicium maintenues sous vide après évaporation évoluent peu : moins de 25 % en 2 h 30 : la figure 1 où l'ordonnée est une échelle linéaire montre l'évolution spontanée de deux dépôts maintenus sous vide.

L'effet le plus intéressant est l'action des gaz sur la résistance de ces dépôts complexes, en particulier pour les couches d'or les plus minces ($R_{\square} > 10^5\,\Omega$). Si l'on fait une admission de gaz pur et sec jusqu'à une pression de l'ordre de 1 mm Hg, on constate :

1° avec l'air ou avec l'oxygène, une croissance rapide de la résistance qui conduit, pour des couches telles que $R_{\square} > 10^6\,\Omega$, à une disparition complète de conductibilité. La figure 2 montre l'action de l'oxygène ($p \sim 1$ mm Hg) sur une résistance dont la valeur initiale était $1{,}35.10^6\,\Omega$;

2° avec $N_2$, He, A, il y a une action beaucoup plus lente (augmentation de R);

3° avec $H_2$, l'effet est pratiquement nul.

C'est donc l'oxygène qui a une action prépondérante. Les variations de résistance observées sont irréversibles.

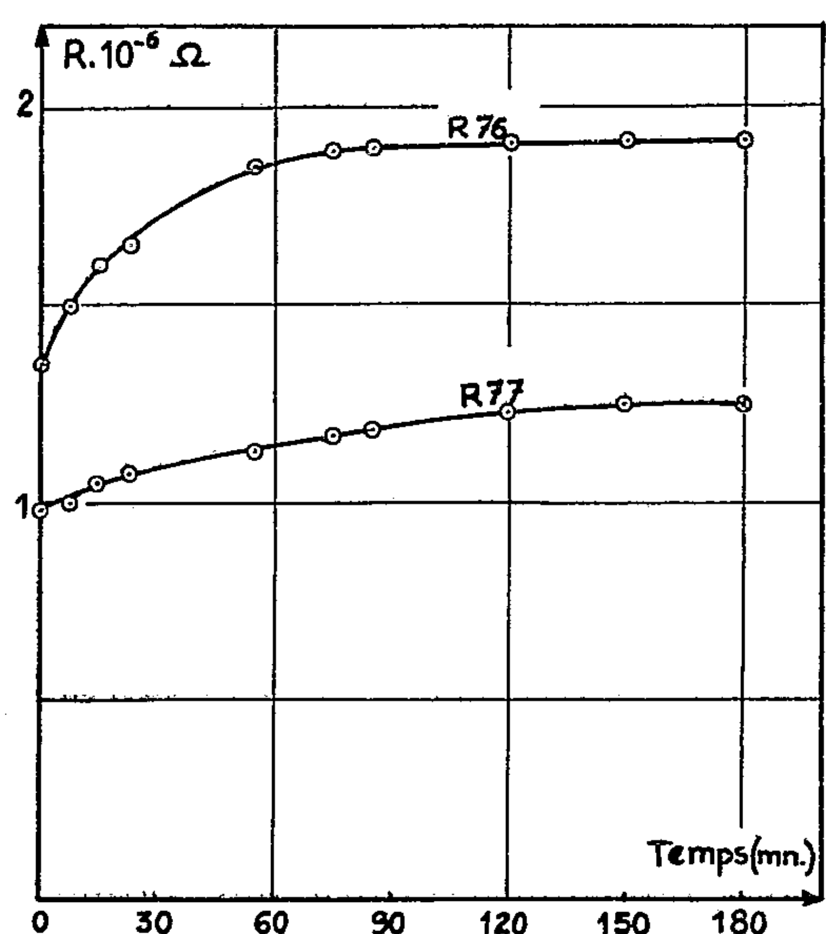



Fig. 1.

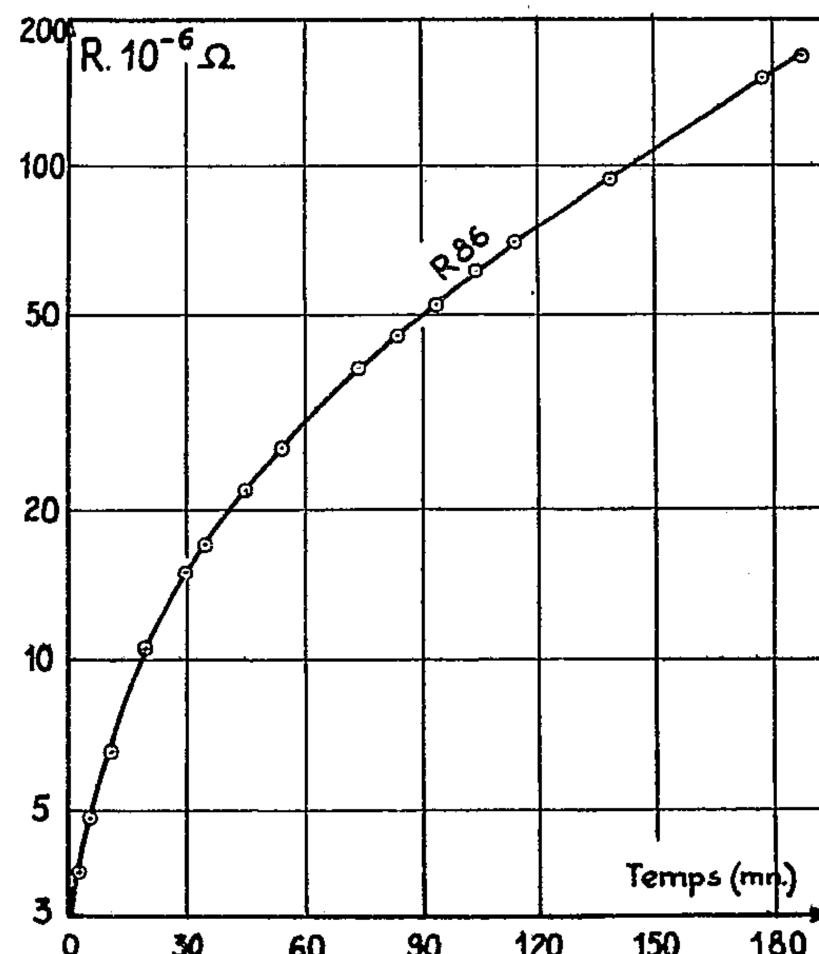



Fig. 2.

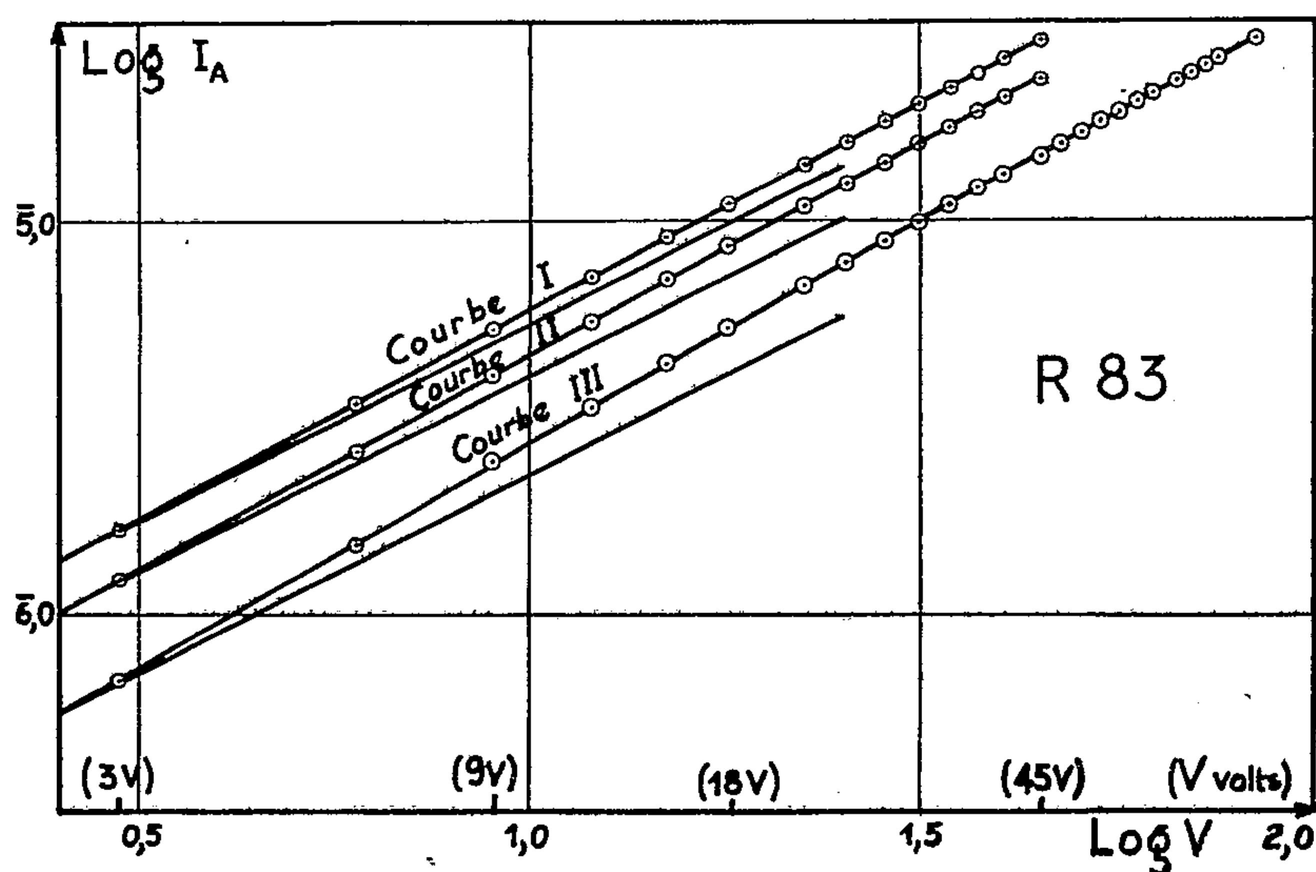



Fig. 3.

Les couches d'or sur silicium ne présentent pas à la température ordinaire d'effet de tension, mais, d'une façon générale, toute variation irréversible de la résistance fait apparaître un effet de tension notable. On peut

obtenir ces variations irréversibles de deux façons : *a.* soit par chauffage sous vide; la résistance diminue d'abord assez rapidement (coefficient de température négatif), puis semble se stabiliser pour une température de l'ordre de 80 à 1000° C, pour croître ensuite si l'on poursuit le chauffage; le retour à la température ambiante se traduit par une certaine variation de résistance dépendant de la durée du traitement thermique et de la température maximale atteinte. Notons qu'un deuxième traitement thermique ne provoque de variation irréversible qu'à une température supérieure à celle atteinte au cours du premier traitement; *b.* soit par exposition à une pression d'air ou d'oxygène supérieure à celle sous laquelle on a évaporé les couches. La figure 3 illustre l'apparition et l'accentuation de l'effet de tension sur une couche or/silicium : I, après un chauffage sous vide jusqu'à 100° C; II, après un chauffage sous vide jusqu'à 120° C; III, après 12 h d'exposition à une pression d'air de $10^{-3}$ mm Hg. On constate que les courbes $\text{Log I} = f(\text{Log V})$ sont des droites dans le domaine de tension 3 à 40 V; au-delà apparaît un léger effet de saturation. On a tracé les droites de pente 1 qui correspondent à la loi d'Ohm. On voit ainsi nettement que plus la variation irréversible de R est importante, plus l'effet de tension est grand. Dans l'exemple cité, on a successivement : $I = \lambda_1 V^{1.05}$, $I = \lambda_2 V^{1.09}$ et $I = \lambda_3 V^{1.13}$. Des variations de ce genre ont déjà été constatées par d'autres auteurs sur des couches de métaux oxydables (Ag, Al par exemple) ([5]), ou exceptionnellement avec des couches de platine ([6]).

L'interprétation des phénomènes observés est assez délicate, car la couche de silicium peut jouer un double rôle : 1° favoriser l'adhérence de l'or et diminuer la structure granulaire de la couche (une couche épaisse d'or présente sur silicium une adhérence très bonne, mais qui disparaît au bout de quelques heures d'exposition à l'air); 2° servir de pont conducteur entre les aggrégats. Un mécanisme possible est la modification des états de surface du silicium amenant une variation de conductibilité superficielle et pouvant aussi intervenir dans les forces d'adhésion ([7]).

(*) Séance du 22 février 1960.

(1) E. J. Gilham, J. S. Preston et B. E. E. Williams, *Phil. Mag.*, 7e série, 46, 1955, p. 1051.

(2) S. Minn et S. Offret, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 357.

(3) S. Minn et H. Damany, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958,p. 612.

(4) Mme Sonja Robin-Kandare, H. Damany et Mme L. Tertian, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 504.

(5) A. Blanc-Lapierre et M. Perrot, *Mém. Sc. Phys.*, LVII, 1954.

(6) N. Mostovetch et B. Vodar, *Semi-conducting Materials*, édited by Dr K. Henisch (Butterworths Sc. Publ., 1951, p. 271).

(7) V. P. Smilga et B. V. Derjaguin, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 122, (6), 1958, p. 1049.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Variation du coefficient d'absorption absolu de lames minces de semi-conducteurs en fonction de l'épaisseur.* Note (*) de MM. **Guy Perny**, **Marcel Brendle** et **Rémy Lorang**, présentée par M. Jean Lecomte.

Pour des couches minces de semi-conducteurs, dont les épaisseurs sont comprises entre 1000 et 6 000 Å, le coefficient d'absorption varie en fonction de l'épaisseur $x$ suivant une loi hyperbolique. Le produit $\chi x$ varie entre les mêmes limites selon une loi linéaire. Une très forte anomalie des constantes optiques a été observée pour des épaisseurs voisines de 1000 Å.

Dans le cadre général de nos études sur l'anomalie des constantes optiques des couches minces de semi-conducteurs, et à la suite de recherches de l'un de nous [1], sur la mesure des indices par la méthode d'Abélès [2], nous avons voulu procéder à une vérification expérimentale de l'hypothèse faite dans le travail [1] précité, selon laquelle le produit $\chi x$ du coefficient d'absorption absolu par l'épaisseur, varie linéairement en fonction de $x$.

Nos recherches ont permis, d'autre part, de mettre en évidence une anomalie nouvelle de la variation du coefficient d'absorption absolu $\chi$ en fonction de l'épaisseur $x$.

Les lames d'iodure d'argent, sur lesquelles portent les mesures, ont été préparées par deux méthodes différentes :

1° synthèse en phase gazeuse;

2° ioduration de couches minces d'argent métallique.

Notre étude a été effectuée sur un échantillonnage de 35 lames, dont les épaisseurs sont comprises entre 300 et 8 000 Å. Pour des épaisseurs supérieures, l'erreur sur la mesure du coefficient d'absorption devient trop grande, par suite de l'intervention de phénomènes de diffusion. Les épaisseurs ont été mesurées par microscopie interférentielle. Bien que nos lames présentent une teinte plate, une certaine dispersion des mesures s'introduit par suite de la non-superposition rigoureuse des plages servant à la mesure des épaisseurs et de l'absorption.

Les coefficients d'absorption absolus sont obtenus par mesure du rapport $I/I_0$, de l'intensité transmise à l'intensité incidente, pour la longueur d'onde $\lambda = 4\,230$ Å, correspondant au maximum de la bande d'absorption fondamentale de $\gamma$-AgI à 20° C. Les erreurs sur la détermination de $\chi$ sont en moyenne de l'ordre de 6 % et les erreurs sur $\chi x$ sont de 3 %. L'absorption est ainsi obtenue avec une bonne précision, tant que l'épaisseur n'est pas trop grande. A partir d'une épaisseur de 6 000 Å, l'absorption devient telle que l'intensité lumineuse transmise aux environs de $\lambda = 4\,230$ Å est à peine décelable; il s'y ajoute de surcroît des effets de surface augmentant considérablement la diffusion.

Certaines lames présentent un maximum à $\lambda = 4\,250$ Å; ceci peut

s'expliquer par l'intervention de deux réseaux cristallins distincts : la présence d'une certaine proportion de $\alpha$-AgI et de $\beta$-AgI dans des couches constituées essentiellement de $\gamma$-AgI, ne devant pas être exclue *a priori*.

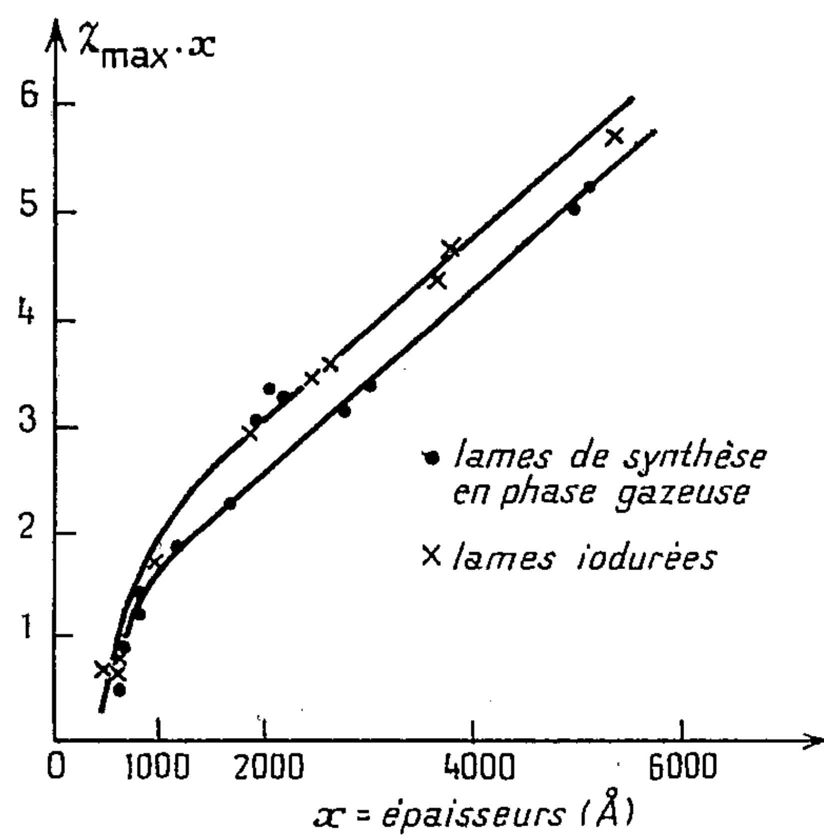



Fig. 1. — Courbes $\chi_{max} x = f(x)$ pour $\lambda = 4\,230$ Å.

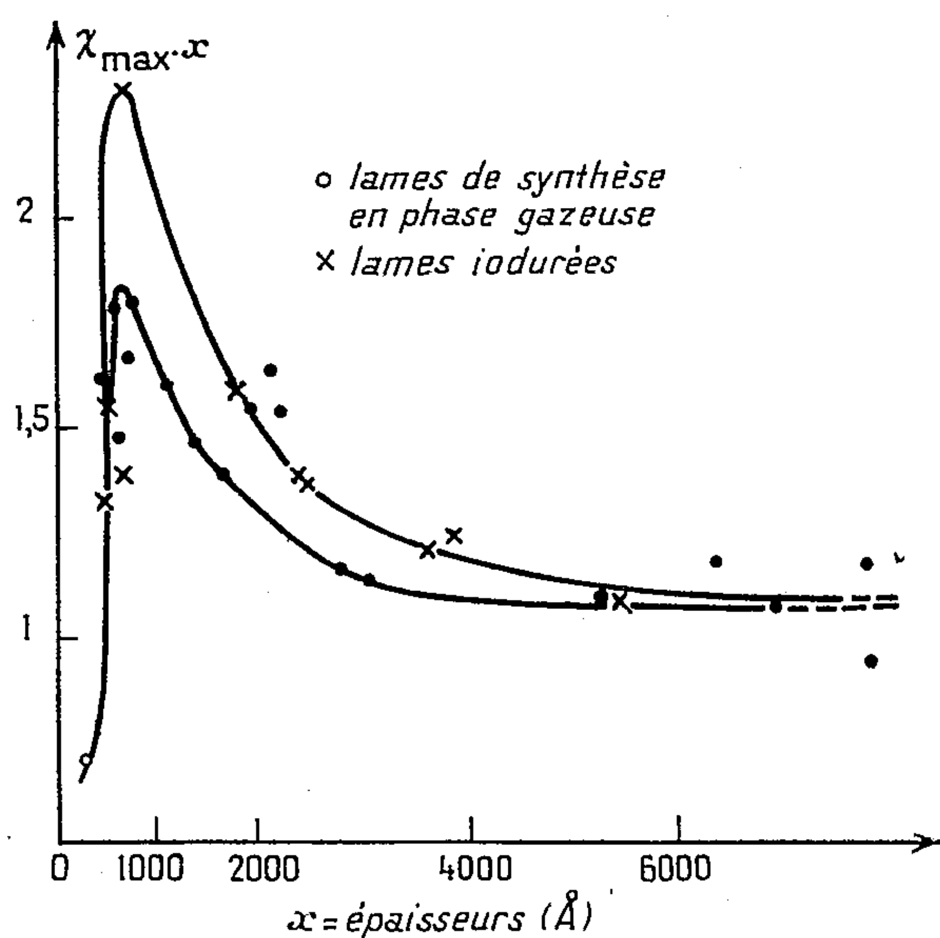



Fig. 2. — Courbes $\chi_{max} = f(x)$ pour $\lambda = 4\,230$ Å.

Pour ces lames, on a remarqué que le coefficient d'absorption maximale à $\lambda = 4\,250$ Å décroît lentement en fonction du temps et que la position de la bande se déplace pour revenir à la valeur normale de $4\,230$ Å. Si ce phénomène apparaît souvent pour des lames préparées par synthèse en phase gazeuse, nous ne l'avons jamais observé dans le cas des lames pré-

parées par ioduration de lames d'argent. Des études à ce sujet sont en cours.

Les courbes

$$\chi x = f(x) \quad \text{et} \quad \chi = f(x) \quad (\textit{fig.}\ 1\ \text{et}\ 2)$$

illustrent les résultats obtenus.

De la répartition générale des points correspondant aux deux séries de lames, on peut déduire l'existence certaine de deux courbes distinctes d'allure semblable.

En particulier, les deux courbes présentent un maximum pour des épaisseurs de l'ordre de 1000 Å, ce qui est en accord avec des observations antérieures concernant l'apparition d'une structure différente de celle du réseau normal, pour des épaisseurs inférieures à 1000 Å environ. Les deux courbes tendent asymptotiquement vers une valeur limite (aux environs de 6 000 Å) semblant correspondre à l'état massif.

Le décalage des deux courbes, essentiellement dû à des conditions de préparation différentes, semble donc indiquer une différence de texture entre les deux espèces de lames. En effet, les lames préparées par ioduration de lames d'argent métallique, absorbant davantage que celles préparées par synthèse en phase gazeuse, pourraient présenter une structure se rapprochant davantage de celle du réseau parfait. Ceci paraît également être confirmé par le fait que les résultats obtenus avec certaines lames, préparées par synthèse en phase gazeuse, viennent se placer sur la courbe correspondant aux lames préparées par ioduration, alors que l'inverse n'est jamais observé.

Ainsi, puisqu'un changement de texture ne semble pas devoir modifier l'allure des courbes, c'est que les variations du coefficient d'absorption qu'elles traduisent, correspondent à une variation réelle des constantes optiques.

Des travaux sont en cours en vue d'analyser systématiquement tous les paramètres pouvant intervenir dans la présente étude, en particulier les relations entre les indices et l'absorption.

En conclusion de cette étude expérimentale, il résulte que l'hypothèse (1) d'une variation linéaire du produit $\chi x$ avec l'épaisseur est valable, à condition que les lames soient préparées dans les mêmes conditions et qu'elles possèdent des épaisseurs supérieures à 1000 Å.

(*) Séance du 15 février 1960.

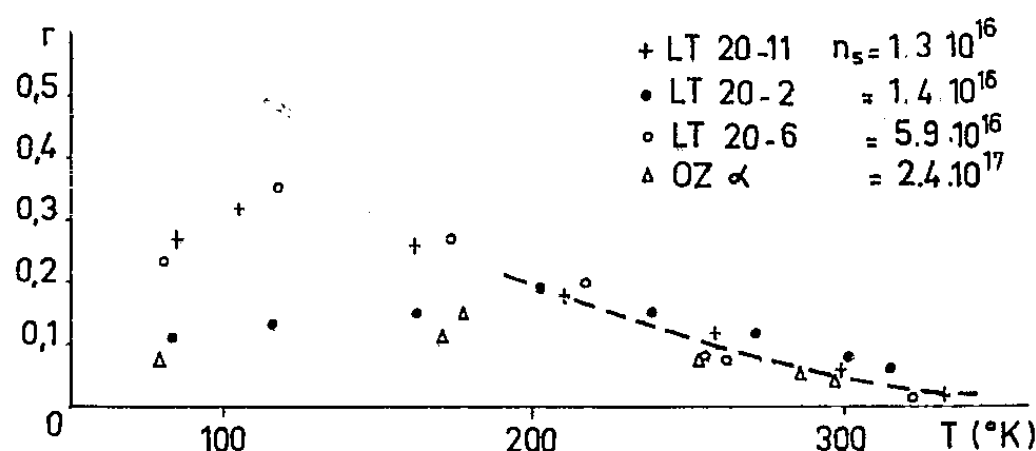
(1) G. Perny et A. Erbland, *Sur la détermination photogoniométrique des courbes de dispersion de* AgI *et* CuI (sous presse).

(2) F. Abélès, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 553; *voir* aussi Von Fragstein et H. Römer, *Z. Phys.*, 151, 1958, p. 54.

(*Laboratoire de Physique, École Supérieure de Chimie de Mulhouse.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Calcul des effets de transport pour un temps de relaxation presque indépendant de l'énergie. Cas de l'antimoniure d'indium.* Note (*) de M. **Michel Rodot**, transmise par M. Gaston Dupouy.

La dispersion par les vibrations optiques du réseau est reconnue comme le mécanisme principal qui limite la mobilité des électrons dans l'antimoniure d'indium ([1]), ([2]). Pour ce mécanisme il n'existe pas, en toute rigueur, de temps de relaxation. Toutefois l'hypothèse d'un temps de relaxation fictif, indépendant de l'énergie ($\tau \propto \varepsilon^r$, avec $r = 0$), a déjà été utilisée avec succès par Kurnick et Zitter ([3]) pour rendre compte des effets photoélectriques, et par Hilsum et Barrie ([4]) pour rendre compte des effets galvanomagnétiques ambipolaires.




*Détermination expérimentale de l'indice de dispersion.* — Les effets de transport les plus sensibles à la nature du mode de dispersion sont les effets thermomagnétiques électroniques, non ambipolaires. On peut déduire ([2]), ([5]) l'indice $r$, de mesures de l'effet magnétothermoélectrique (MTE). Si $r$ était rigoureusement nul, cet effet serait nul également.

La valeur de $r$ ainsi obtenue pour quatre monocristaux est donnée, en fonction de la température, par la figure. Nous voyons que, au-dessus de 200° K, les valeurs de $r$ se placent toutes, sensiblement, sur une même courbe. Elles sont positives et faibles en valeur absolue. On comprend donc que l'approximation $r = 0$ puisse parfois conduire à une explication satisfaisante de certaines expériences. Toutefois elle est trop grossière quand il s'agit des effets de transport purement électroniques.

*Hypothèses retenues pour le calcul.* — Nous avons calculé les effets galvano- et thermomagnétiques dans l'hypothèse où il existe un temps de relaxation $\tau$, donné par le développement

$$\tau = \tau_0 (1 + \alpha_1 \varepsilon + \alpha_2 \varepsilon^2 + \ldots), \quad (1)$$

où $\alpha_1 kT = A_1$, $\alpha_2 (kT)^2 = A_2$, ... sont des paramètres, petits respectivement devant $1/\eta$, $1/\eta^2$, .... Par exemple l'effet Seebeck Q dans un champ magnétique transversal H est donné par [nous négligeons les termes

d'ordre supérieur à 2 du développement (1), et nous adoptons les notations de la référence ([2])] :

$$\lambda Q = \frac{-\eta + \frac{1}{kT}\left[\frac{K_2}{K_1} + \left(\frac{L_1}{K_1}\right)^2 \frac{L_2}{L_1}\right]}{\left[1 + \left(\frac{L_1}{K_1}\right)^2\right]} \qquad \left(\lambda = \frac{q}{k}\right); \tag{2}$$

$$\left\{\begin{aligned} K_i &= \int_0^\infty \frac{\tau_0(1 + \beta_1\varepsilon + \beta_2\varepsilon^2)}{1 + M_0^2 H^2(1 + \gamma_1\varepsilon + \gamma_2\varepsilon^2)} \varepsilon^{\frac{1}{2}+i} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\, d\varepsilon, \\ L_i &= \int_0^\infty \frac{\tau_0 M_0 H(1 + \delta_1\varepsilon + \delta_2\varepsilon^2)}{1 + M_0^2 H^2(1 + \gamma_1\varepsilon + \gamma_2\varepsilon^2)} \varepsilon^{\frac{1}{2}+i} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\, d\varepsilon, \end{aligned}\right. \qquad M_0 = \frac{q\tau_0}{m_n}. \tag{3}$$

Les paramètres $\beta_i\,(kT)^i = B_i$, ... valent, d'après la formule (1) :

$$\left\{\begin{aligned} &B_1 = A_1, && B_2 = A_2, \\ &C_1 = D_1 = 2A_1, && C_2 = D_2 = A_1^2 + 2A_2. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

Nous avons utilisé des expressions un peu plus générales de ces paramètres, pour tenir compte de façon complète de la forme non parabolique de la bande de conduction. Cette forme entraîne en effet, outre une variation de $\eta$, une modification du numérateur des intégrales (3), qui est habituellement négligée, et dont nous pourrons estimer l'importance. Nous adopterons donc les valeurs suivantes des paramètres $B_i$, ... :

$$\left\{\begin{aligned} &B_1 = A_1 + A'_1, && B_2 = A_2 + A'_2 + A_1 A'_1, \\ &C_1 = 2A_1, && C_2 = A_1^2 + 2A_2, \\ &D_1 = 2A_1 + A'_1, && D_2 = A_1^2 + 2A_2 + A'_2 + 2A_1 A'_1; \end{aligned}\right. \tag{4'}$$

où $A'_1 = (5/2\text{-}5\, m_n/m_0)\, kT/\Delta E$ et $A'_2 = (1\text{-}21\, m_n/2\, m_0)\,(kT/\Delta E)^2$ sont des paramètres petits respectivement, devant $1/\eta$ et $1/\eta^2$, et qui s'introduisent dans l'expression de la vitesse en fonction de l'énergie de l'électron ([4]). Nous poserons

$$\gamma = \frac{M_0^2 H^2}{1 + M_0^2 H^2}, \qquad \chi_0 = \frac{5}{3}\frac{F_{\frac{3}{2}}}{F_{\frac{1}{2}}}, \qquad \chi_1 = \chi_0\left(\frac{7}{5}\frac{F_{\frac{5}{2}}}{F_{\frac{3}{2}}} - \frac{5}{3}\frac{F_{\frac{3}{2}}}{F_{\frac{1}{2}}}\right), \qquad \chi_2 = \chi_0\left(\frac{9}{5}\frac{F_{\frac{7}{2}}}{F_{\frac{3}{2}}} - \frac{7}{3}\frac{F_{\frac{5}{2}}}{F_{\frac{1}{2}}}\right).$$

*Calcul des effets de transport.* — Nous obtenons les formules suivantes pour les mobilités de conductivité $\mu$ et de Hall $\mu_H$, et la constante de Hall $R_H$, pour l'effet Seebeck $Q(O)$ et l'effet MTE $\Delta Q$, et pour le coefficient de Nernst B :

$$\mu(H) = M_0[1 + A_1\chi_0 + \chi_1(A_2 - \gamma A_1^2)], \tag{5}$$

$$\frac{\mu_H(H)}{\mu(H)} = 1 + \frac{7F_{\frac{5}{2}}}{3F_{\frac{1}{2}}} A_2 + \chi_1(A_1 A'_1 + A_1^2 - A_2), \tag{6}$$

$$\frac{R_H(H)}{R_H(O)} = 1 - \chi_1 A_1^2 \gamma; \tag{7}$$

$$\lambda Q(O) = \chi_0 - \eta + \chi_1(A_1 + A'_1) + \chi_2(A_2 + A'_2 + A_1 A'_1) - \chi_0\chi_1(A_1 + A'_1)^2; \tag{8}$$

$$(9)\qquad \begin{cases} \Delta Q(H) = \gamma\,\Delta Q'(\infty) + \gamma^2 \Delta Q''(\infty), \\ \lambda\,\Delta Q'(\infty) = -\chi_1 A_1 + \chi_2 (A_1 A'_1 - A_2) + \chi_0 \chi_1 (3 A_1^2 + 2 A_1 A'_1), \\ \lambda\,\Delta Q''(\infty) = 2\chi_2 A_1^2 + \chi_0 \chi_1 (14 A_1^2 + 8 A_1 A'_1); \end{cases}$$

$$(10)\qquad \begin{cases} B(H) = \dfrac{B(O) + \gamma B'(O)}{1 + M_0^2 H^2}, \\ \lambda\,B(O) = -M_0[-\chi_1 A_1 + \chi_2 (A_1^2 + A_2 + A_1 A'_1) - 2\chi_0 \chi_1 (A_1^2 + A_1 A'_1)], \\ \lambda\,B'(O) = 2 M_0 A_1^2 (\chi_2 + \chi_0 \chi_1). \end{cases}$$

On remarquera que :

*a*. la variation de la constante de Hall et de la résistance avec le champ magnétique, réellement observée, implique la présence de termes du second ordre (en $A_1^2$). De même, $\mu_H/\mu$ diffère de 1 seulement par des termes du second ordre.

*b*. $\mu_H/\mu$ ne dépend pas du champ magnétique.

*c*. Au premier ordre près (termes en $A_1$ et $A'_1$), les effets MTE et Nernst suivent, en fonction du champ magnétique, des lois qui sont les mêmes que si $\tau \propto \varepsilon^r$ avec $r = 0$. Au second ordre près, les lois obtenues sont plus complexes, ce qui s'accorde mieux avec des constatations expérimentales ([6]).

*d*. Au premier ordre près, les effets thermomagnétiques diffèrent de zéro dès que $A_1 \neq 0$. Au contraire, le terme $A'_1$ a pour seule influence de modifier $Q(\infty)$. De façon générale, les termes en $A'_1$ et $A'_2$, qui proviennent de la forme non parabolique de la bande, ne jouent qu'un faible rôle. Ceci est dû au fait que les effets de transport s'expriment en fonction de rapports entre intégrales [*cf.* formule (2)], où les effets de la forme particulière de la bande sont les mêmes, en première approximation, au numérateur et au dénominateur. C'est pourquoi il est en général suffisant, pour tenir compte de la forme de la bande, de garder les formules valables pour une bande parabolique, et d'y introduire le niveau de Fermi exact.

*En conclusion*, les effets thermomagnétiques électroniques de InSb s'expliquent bien dans l'hypothèse d'un temps de relaxation fictif, presque indépendant de l'énergie. Une théorie approchée fondée sur l'expression (1) de $\tau$, contenant deux paramètres $A_1$ et $A_2$, peut rendre compte des effets observés expérimentalement. Elle met en évidence les corrélations existant entre les effets galvano- et thermomagnétiques, et permet de caractériser le rôle respectif du mécanisme de dispersion et de la structure non parabolique de la bande.

(*) Séance du 22 février 1960.

([1]) H. Ehrenreich, *J. Phys. Chem. Solids*, 2, 1957, p. 131.
([2]) M. Rodot, *J. Phys. Chem. Solids*, 8, 1959, p. 358.
([3]) S. W. Kurnick et R. N. Zitter, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 278.
([4]) C. Hilsum et R. Barrie, *Proc. Phys. Soc.* B, 71, 1958, p. 676.
([5]) M. Rodot et H. Rodot, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1447.
([6]) M. Rodot, Communication au *Congrès de Bruxelles*, 1958, Acad. Press (sous presse).

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres infrarouges de l'acétylène en solution.* Note (*) de Mlle **Janine Jacob**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a comparé les spectres d'absorption infrarouges de l'acétylène à l'état gazeux et en solution dans différents solvants organiques. Les déplacements considérables, observés dans certains cas pour la bande de vibration de valence antisymétrique, peuvent s'expliquer par l'existence de complexes moléculaires entre l'acétylène et le solvant.

Dans le cadre d'une étude de l'influence des solvants sur les spectres de vibration-rotation des gaz non polaires ([1]), on a comparé, avec le spectre du gaz, les spectres d'absorption infrarouges de l'acétylène dissous dans une série de solvants polaires et non polaires.

On a utilisé, de 5 000 à 2 500 $cm^{-1}$, un spectromètre Perkin-Elmer à simple faisceau, équipé avec un prisme de fluorure de lithium et, pour les fréquences plus faibles, un spectromètre à double faisceau avec prisme de chlorure de sodium. Les solutions ont été préparées par barbotage du gaz dans le solvant jusqu'à saturation.

Par suite de l'opacité des solvants, et malgré la solubilité relativement grande de l'acétylène, seules les bandes les plus intenses sont apparues : ainsi la bande de vibration de valence antisymétrique $\nu_3$ a pu être déterminée dans tous les solvants considérés.

De même que pour l'éthylène et l'anhydride carbonique et contrairement à ce qu'on avait pu observer dans le cas du méthane ([1]), il ne semble pas qu'il subsiste une structure de rotation.

Les positions des bandes se trouvent indiquées dans le tableau ci-dessous, où l'on rappelle également les valeurs pour le gaz seul.

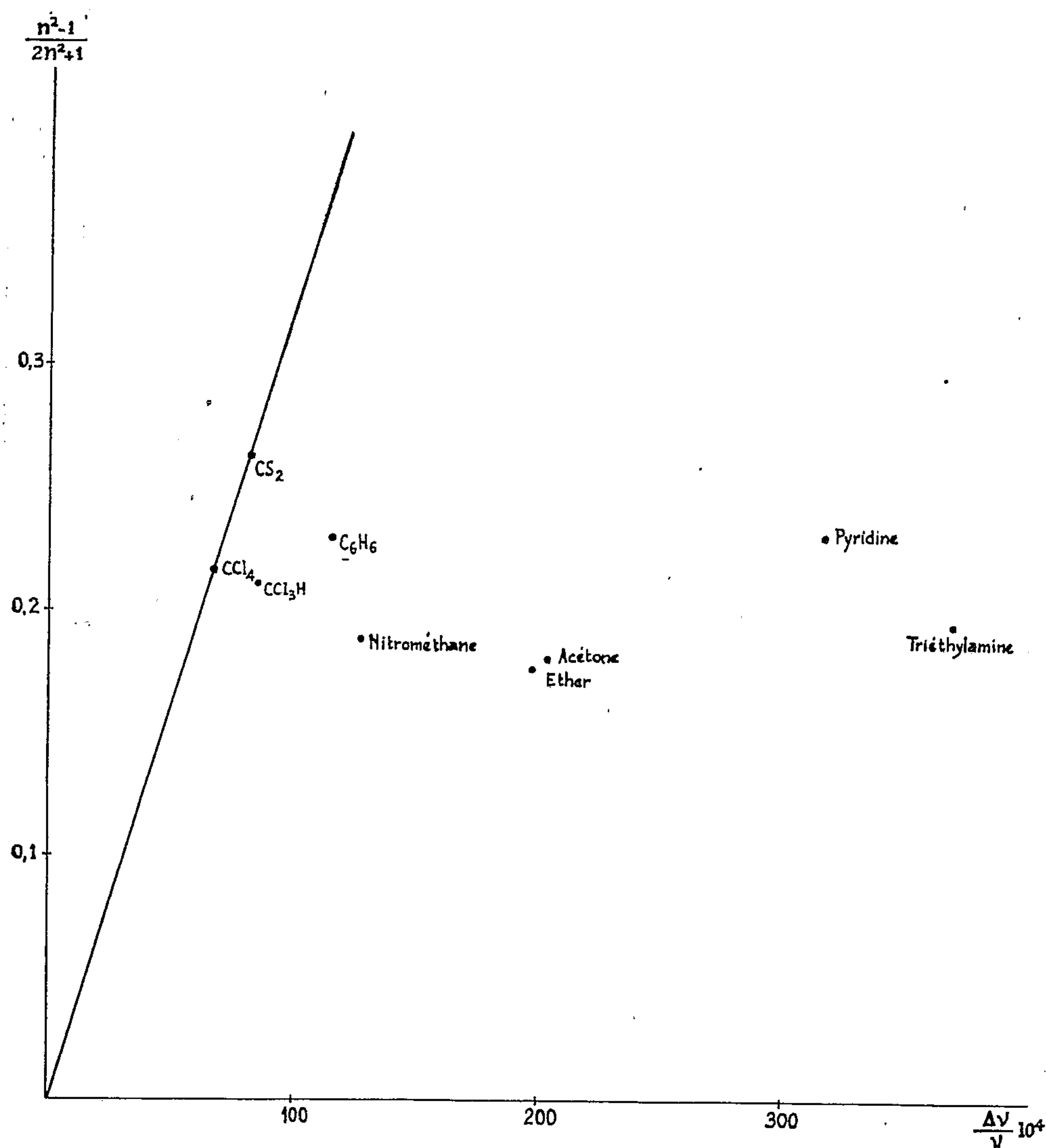
| | $\nu_1+\nu_5$ ($cm^{-1}$). | $\nu_3+\nu_4$ ($cm^{-1}$). | $\nu_3$ ($cm^{-1}$). | $\Delta\nu_3$ ($cm^{-1}$). | $\frac{\Delta\nu_3}{\nu_3}\cdot 10^4$. | $\frac{n^2-1}{2n^2+1}$. | $\nu_4+\nu_5$ ($cm^{-1}$). | $\nu_5$ ($cm^{-1}$). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_2$ pur........ | 4 091 | 3 897 | 3 282 | - | - | - | 1 328 | 729 |
| Sulfure de carbone. | 4 068 | 3 866 | 3 255 | 27 | 82,3 | 0,262 | 1 350 | 732 |
| Tétrachlorure de carbone......... | 4 076 | 3 873 | 3 260 | 22 | 67,0 | 0,216 | 1 355 | - |
| Chloroforme...... | 4 076 | 3 871 | 3 254 | 28 | 85,3 | 0,210 | 1 360 | - |
| Benzène.......... | - | - | 3 244 | 38 | 115,8 | 0,229 | 1 356 | 743 |
| Nitrométhane..... | - | - | 3 240 | 42 | 128,0 | 0,188 | - | 755 |
| Pyridine.......... | - | - | 3 178 | 104 | 316,9 | 0,231 | 1 362 | 788 |
| Acétone.......... | - | - | 3 215 | 67 | 204,1 | 0,181 | - | 765 |
| Éther............ | - | - | 3 217 | 65 | 198,0 | 0,177 | - | 760 |
| Triéthylamine..... | - | - | 3 161 | 121 | 368,7 | 0,195 | - | 761 |

On peut constater que l'influence des solvants sur la vibration se traduit, en solution, pour les vibrations de valence, par un abaissement des nombres d'ondes par rapport aux nombres d'ondes du gaz. Par contre, dans le cas de la vibration de déformation $\nu_5$ et pour la combinaison $\nu_4+\nu_5$, il se produit une augmentation des nombres d'ondes.

En essayant d'appliquer, à la vibration de valence antisymétrique $\nu_3$, la relation de Kirkwood-Bauer-Magat :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C\frac{n^2-1}{2n^2+1},$$

où $\Delta\nu$ représente l'abaissement des fréquences, $n$ l'indice de réfraction du solvant et C une constante, nous observons dans les solutions, comme




on le voit sur la figure, des abaissements de fréquences bien supérieurs à ceux que prévoit la relation, en prenant pour valeur de C celle qui correspond à la solution dans le tétrachlorure de carbone.

L'importance de ces écarts semble indiquer, avec l'acétylène, l'existence d'interactions spécifiques. Pour le vérifier et établir la formation éventuelle de complexes entre l'acétylène et les solvants dont les points figu-

ratifs se trouvent les plus éloignés de la droite K. B. M., nous avons appliqué la méthode des solvants mixtes, utilisée souvent dans des cas analogues par Mlle M. L. Josien et ses collaborateurs. Les spectres de l'acétylène, en solution dans des mélanges de tétrachlorure de carbone et du solvant étudié (éther, acétone, pyridine), ont été enregistrés dans la région de la bande $\nu_3$. Pour la triéthylamine, cette étude n'a pas été possible par suite de la formation d'un précipité solide, lorsqu'on mélange les solvants. Dans tous les cas, on a observé deux bandes d'absorption. L'une, dont la fréquence est approximativement celle de l'acétylène dans le tétrachlorure de carbone, correspond à des molécules d'acétylène libres. L'autre, de fréquence voisine de celle de l'acétylène dans l'autre solvant employé pur, correspond à des molécules d'acétylène associées aux molécules d'éther, d'acétone ou de pyridine.

Au moment de présenter cette Note, nous avons pris connaissance du travail de E. V. Shuvalova [2] sur les interactions moléculaires entre l'acétylène d'une part et l'acétone, le dioxanne ou la pyridine d'autre part. L'auteur y étudie exclusivement la bande $\nu_3$ de l'acétylène dans ces solvants, et conclut également à l'existence d'associations intermoléculaires.

(*) Séance du 22 février 1960.

(1) J. Jacob, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 523.

(2) E. V. Shuvalova, *Optika i Spectr.*, 6, 1959, p. 452.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectres d'absorption de* $C_6H_6$, *de* $C_6D_6$ *et de cristaux mixtes* ($C_6H_6 + C_6D_6$) *à* 20° K. Note de M^lle **Andrée Ciais** et M. **Paul Pesteil**, transmise par M. Auguste Rousset.

Application de la théorie classique du couplage aux spectres d'exciton des benzènes. Discussion de deux possibilités dont l'une conduit à supposer que le benzène et le deutérobenzène ont des structures cristallines différentes à 20° K.

Dans une Note récente, l'un de nous a montré qu'un modèle classique simple permet de calculer la position des composantes de l'exciton relatives à la première transition électronique de cristaux mixtes (1); cette méthode a été appliquée au mélange naphtalène-deutéronaphtalène. On suppose que deux molécules voisines sont couplées comme deux oscillateurs mécaniques; on peut alors prévoir exactement la position de deux composantes seulement, situées de part et d'autre des deux fréquences propres des molécules non couplées.

Nous présentons ici les résultats expérimentaux obtenus avec des cristaux mixtes benzène-deutérobenzène.

Le spectre d'absorption du benzène pur à 20° K a donné lieu à plusieurs travaux [(2) à (7)]; le spectre du deutérobenzène est connu aussi (5), (6), (8).

Il a été admis jusqu'à présent que les deux composantes excitoniques se trouvent déplacées vers les faibles fréquences par rapport à la transition électronique des molécules non couplées; cela est en contradiction avec le résultat bien connu de la théorie du couplage : les fréquences perturbées sont toujours situées de part et d'autre des fréquences propres des deux oscillateurs.

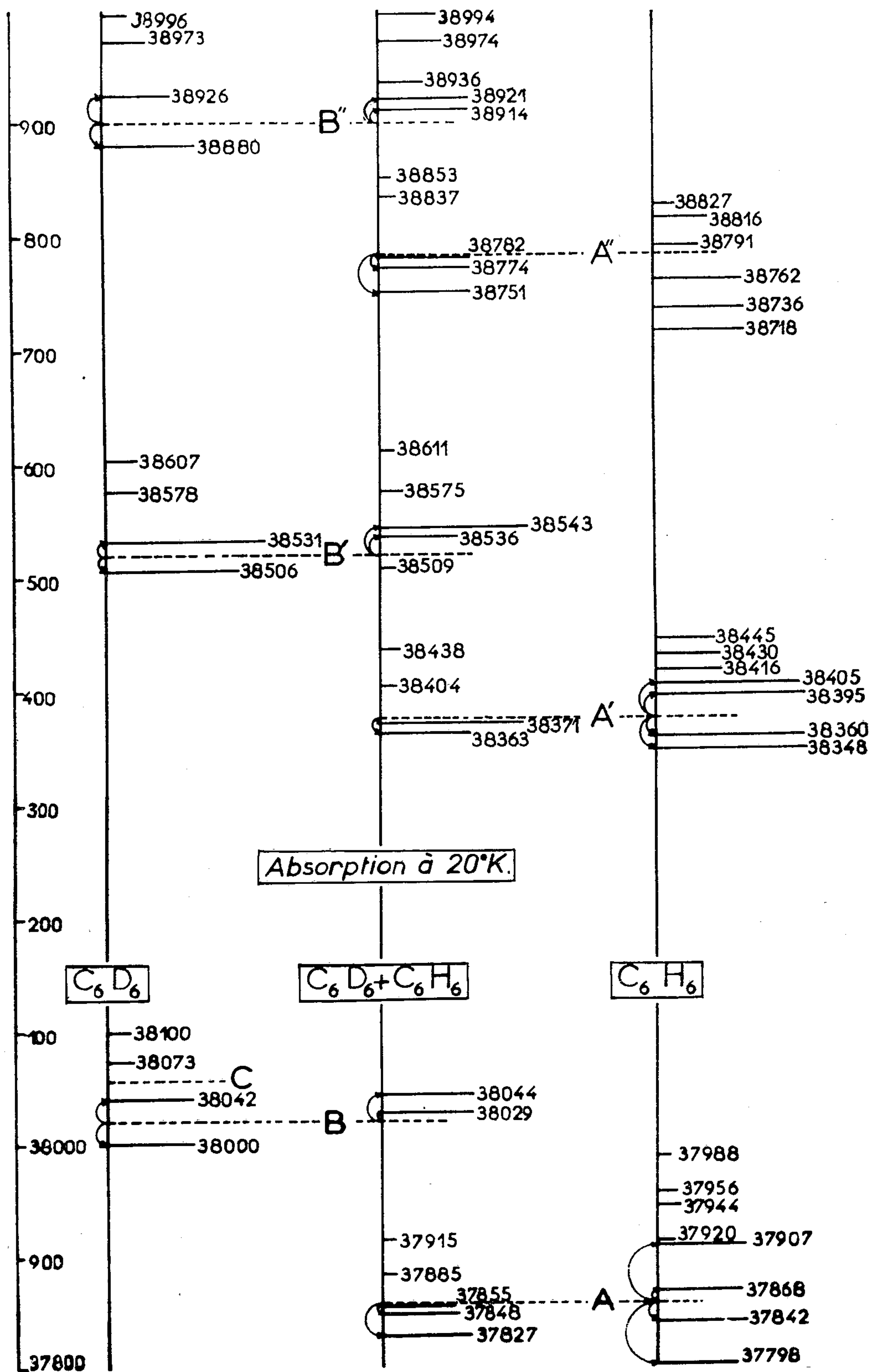
On trouvera réunis sur le tableau ci-après les résultats expérimentaux relatifs aux cristaux de benzène (2), de deutérobenzène (6) et de ($C_6H_6 + C_6D_6$).

Ingold et ses collaborateurs (9) ont montré que les transitions électroniques pures de $C_6H_6$ et de $C_6D_6$ à l'état de vapeur sont distantes de 200 $cm^{-1}$ (elles sont situées respectivement à 38 090 et à 38 290 $cm^{-1}$). Il était normal de penser qu'il en est de même pour les cristaux; pour cette raison, Zmerli, Poulet et Pesteil (5) ont choisi comme composantes $0'' — 0'$ de l'exciton les deux premières raies du spectre (37 798 et 37 842 pour $C_6H_6$, 38 003 et 38 043 pour $C_6D_6$). Les transitions non perturbées se trouvent alors respectivement aux fréquences : 37 856 et 38 056 $cm^{-1}$ (A et C sur le tableau).

Les résultats expérimentaux indiquent cependant quelques différences importantes entre les deux spectres :

1° On trouve quatre raies fortes dans celui de $C_6H_6$ et deux seulement dans celui de $C_6D_6$.

2° Les deux premières raies de $C_6D_6$, symétriques par rapport à la



900
800
700
600
500
400
300
200
100
38000
900
37800
38996
38973
38926
38880
38607
38578
38531
38506
38100
38073
C
38042
38000
B''
B'
B
38994
38974
38936
38921
38914
38853
38837
38782
38774
38751
38611
38575
38543
38536
38509
38438
38404
38371
38363
38044
38029
37915
37885
37855
37848
37827
A''
A'
A
38827
38816
38791
38762
38736
38718
38445
38430
38416
38405
38395
38360
38348
37988
37956
37944
37920
37907
37868
37842
37798
Absorption à 20°K.
C6 D6
C6 D6+C6 H6
C6 H6

fréquence 38 021 (B sur le tableau) donnent lieu à une suite vibrationnelle B′ et B″ dont on ne trouve pas l'équivalent dans le cas du niveau correspondant 37 821 de $C_6H_6$.

3° Les deux premières raies de $C_6D_6$ n'ont pas de symétriques fortes par rapport à C.

Le spectre du cristal mixte est différent des deux précédents, mais les raies ont une finesse comparable, ce qui indique que les niveaux sont aussi bien définis.

On trouve cinq raies fortes qui correspondent aux transitions $0'' - 0'$ des cristaux purs. On peut les expliquer de deux manières : soit à partir des transitions A (37 856) et C (38 056), soit à partir des transitions A et B (38 021) des cristaux purs.

La première hypothèse a l'avantage de conserver la différence de 200 $cm^{-1}$ entre les transitions des deux cristaux purs.

La deuxième est plus conforme à la théorie générale du couplage, puisque les deux raies 38 029 et 38 044 $cm^{-1}$ sont situées à des fréquences supérieures à celle de B. Nous lui avons donné la préférence dans la composition du tableau.

La transition $0'' - 0'$ de $C_6H_6$ s'explique alors en faisant intervenir deux coefficients de couplage ($K_1 = 1/320$, $K_2 = 1/1350$), celle de $C_6D_6$ un seul ($K_3 = 1/905$). Il s'ensuit que les structures des deux homologues sont différentes.

Remarquons enfin que les transitions vibroélectroniques issues de A conservent les fréquences du benzène (521 et 923 $cm^{-1}$) et que celles issues de B conservent celles du deutérobenzène (499 et 879 $cm^{-1}$).

(1) A. CIAIS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1243.
(2) A. KRONENBERGER, *Z. Phys.*, 63, 1930, p. 494.
(3) BROOUDE, MEDVEDEV et PRIKHOTJKO, *J. Exp. Théor. Phys. U. R. S. S.*, 21, 1951, p. 665.
(4) A. S. DAVYDOV, *J. Exp. Théor. Phys. U. R. S. S.*, 21, 1951, p. 673.
(5) A. ZMERLI, H. POULET et P. PESTEIL, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 517.
(6) A. ZMERLI, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 387.
(7) D. P. CRAIG, *Coll. de Bologne*, septembre 1959.
(8) Le deutérobenzène a été préparé par M. L. Pichat.
(9) *J. Chem. Soc., passim.*, 1936-1948.

(*Laboratoire de Physique P. C. B., Faculté des Sciences, Marseille.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur une activité de l'arsenic de période* 33 ± 1 s. Note (*) de M. **Christian Ythier**, transmise par M. Francis Perrin.

Une activité de période 33 ± 1 s, observée dans la désintégration de l'arsenic formé par l'irradiation du sélénium avec les neutrons rapides, est attribuée à la désintégration d'un nouvel isotope $^{81}As$.

M. Morinaga nous a communiqué le texte d'une Note en cours de publication (1) relative à trois isotopes parmi lesquels figure l'arsenic 81, qui a été formé par réaction ($\gamma$, $p$). La période indiquée pour cet isotope est 32 ± 2 s. Nous rapportons ici quelques observations que nous avons faites au cours de ces deux dernières années à l'Institut de Recherches nucléaires d'Amsterdam sur une activité de l'arsenic de même période formée dans des expériences utilisant des neutrons rapides, et nous indiquons les raisons pour lesquelles nous l'avons identifié comme un nouvel isotope, l'arsenic 81.

Dans l'irradiation du sélénium ($SeO_2$) par les neutrons de 30 MeV, nous avons observé la formation d'activités de l'arsenic ayant pour périodes 17,5 j, 39,5 h, 26,2 h, 91,5 mn, 9,1 mn et 33 ± 1 s. Pour l'isolement de l'arsenic, nous avons eu recours aux trois méthodes suivantes :

A. Extraction de l'arsenic par les solvants organiques suivie d'une précipitation par l'hypophosphite de sodium ou le sulfure de sodium.

B. Double précipitation du sélénium primaire par l'hydrate d'hydrazine bouillant et mesure du filtrat (dans ce cas $^{15}O$ est observé également).

C. Simple précipitation du sélénium primaire et précipitation de l'arsenic comme sulfure.

Dans tous les cas le germanium est volatilisé au premier stade de la séparation.

Quelle que soit la méthode de séparation utilisée, l'activité de 33 s a été trouvée dans la fraction arsenic. La valeur de la période n'est pas modifiée si l'on effectue la mesure au compteur avec des absorbants d'épaisseurs très différentes. Le fait que les mesures ont toujours commencé 2 mn après la fin de l'irradiation exclut une contribution importante de l'activité de 15,3 ± 0,2 s rapportée récemment par Meads et Mc Ildowie (2). Les mesures d'absorption indiquent que l'énergie maximale du rayonnement $\beta^-$ est nettement supérieure à celle du 9,1 mn ($^{79}As$). Le rayonnement $\gamma$, s'il est présent, est extrêmement faible.

Ces expériences prouvent l'existence d'une activité de l'arsenic de période 33 ± 1 s. Si la période de $^{80}As$ est bien 15,3 s, comme proposé par Meads et Mc Ildowie (2) dans leur étude de l'activité formée par réaction $^{80}Se$ enrichi ($n$, $p$) avec des neutrons de 14 MeV, cette période de 33 s pourrait appartenir à l'arsenic 81, formé par réaction Se ($n$, $pn$) comme

le 9,1 mn $^{79}$As. L'hypothèse d'un nombre de masse 82 semble devoir être rejetée à cause de l'énergie de désintégration élevée prévue pour $^{82}$As par la systématique de Way et Wood (3) et celle d'une isomérie des autres isotopes de l'arsenic est peu plausible.

Dans cette perspective nous avons essayé de déterminer par des séparations successives du $^{81}$Se la période de sa substance mère, réputée inférieure à 10 mn depuis les travaux de Glendenin (4). De telles séparations successives, effectuées toutes les 2 mn, indiquent bien que l'arsenic 81 a une période inférieure à, ou de l'ordre de 1 mn.

(*) Séance du 22 février 1960.

(1) H. MORINAGA, T. KUROYANAGI, H. MITSUI et K. SHODA, *J. Phys. Soc. Japan* (sous presse).

(2) R. E. MEADS et J. E. G. MC ILDOWIE, *Proc. Phys. Soc.*, 74, Pt 6, 1959, p. 693.

(3) K. WAY et M. WOOD, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 119.

(4) L. E. GLENDENIN, *N. N. E. S.*, 9, *Radiochemical Studies, The Fission Products*, Mc Graw-Hill, 1950, p. 596.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — « *Cassures* » *des courbes d'activation du fluor et de l'azote par réaction photoneutronique.* Note de M. **Dror Sadeh**, présentée par M. Francis Perrin.

Avec un système de comptage nouveau, nous avons déterminé plus exactement le seuil et les « cassures » de la courbe d'activation des réactions $^{14}N(\gamma, n)\,^{13}N$ et $^{19}F(\gamma, n)\,^{18}F$ et nous avons trouvé de nouvelles « cassures ». Le comptage de l'activité $\beta^+$ de $^{13}N$ et $^{18}F$ est fait en coïncidence par deux grands cristaux de NaI (Tl).

Katz (1) et d'autres chercheurs par la suite [(2), (3), (4), (5), etc.] ont trouvé des « cassures » dans la pente de la courbe d'activation des noyaux légers par réactions photoneutroniques. Ces « cassures » ont été obtenues par comptage de l'activité des noyaux formés ou par mesure des neutrons émis en faisant croître l'énergie maximale des $\gamma$ du bétatron. Dans le premier cas, on utilisait des compteurs Geiger, dans le deuxième des compteurs à $BF_3$. Ces deux types de compteurs ne sont pas assez sensibles aux environs du seuil de ces réactions photoneutroniques. Par suite, l'erreur sur la détermination du seuil et l'erreur sur l'étalonnage en énergie du bétatron étaient grandes, l'étalonnage en énergie étant effectué en prenant comme points de repère les seuils connus de certaines réactions photoneutroniques.

Souvent, la première « cassure » de la courbe d'activation a été confondue avec le seuil de la réaction (2), (6), (7). Pour éviter cette erreur, il faut employer un système de comptage plus sensible permettant de déterminer le seuil avec plus d'exactitude. Dans notre système de mesure, l'activité $\beta^+$ des noyaux formés est mesurée par deux grands cristaux (diamètre, 12,5 cm; épaisseur, 10 cm) de NaI (Tl) qui comptent les deux photons d'annihilation du $\beta^+$. Un sélecteur à un canal et un sélecteur de coïncidences permettent de ne compter que les $\gamma$ de 0,511 MeV qui sont émis en coïncidence. Les deux cristaux sont placés dans un château de plomb et protégés contre les $\gamma$ diffusés par l'un des cristaux et qui pourraient atteindre l'autre. Les cibles cylindriques de téflon pour le fluor et de nitrate d'ammonium pour l'azote sont, après irradiation, placées entre les deux cristaux. L'appareillage électronique est alimenté par une tension stabilisée. Il est refroidi en permanence et fonctionne depuis plusieurs mois sans arrêt. Pour vérifier la stabilité de l'ensemble de comptage, on utilise une source de $^{22}Na$. On constate ainsi qu'il est stable à $\pm 1\,^0/_{00}$.

L'intensité du rayonnement $\gamma$ du bétatron est mesurée par une chambre d'ionisation placée derrière un électroaimant qui élimine les électrons parasites et le courant de la chambre passe dans un amplificateur à courant continu et est ensuite enregistré mécaniquement. L'enregistrement mécanique permet de mesurer l'intégrale de l'intensité pendant toute la durée de l'irradiation et de vérifier la stabilité de l'intensité du rayonnement $\gamma$.

Nous n'avons retenu que les mesures correspondant à une courbe sensiblement rectiligne, évitant, de cette façon, les erreurs introduites par les variations d'intensité. (Pour deux irradiations à la même énergie, donnant une même valeur globale de l'intensité, on obtient des nombres de coups différents si, dans un cas, l'intensité est plus élevée au début de l'irradiation et dans l'autre cas, plus élevée à la fin.)

Le rapport du nombre de coups enregistrés par l'échelle à l'intégrale de l'intensité du rayonnement donne, en unités relatives, une mesure de l'activité par unité d'intensité.

La stabilité du bétatron en énergie était de $\pm 5$ keV et l'on a pris soin de ne pas faire varier beaucoup les réglages du bétatron, car les grandes variations dans les divers réglages influent sur l'activation, même si l'énergie reste à la même valeur. L'étalonnage du bétatron en énergie a été fait en prenant pour repères les seuils des réactions $^{63}Cu(\gamma, n)\,^{62}Cu$ à 10,78 MeV, $^{16}O(\gamma, n)\,^{15}O$ à 15,65 MeV [8] et $^{12}C(\gamma, n)\,^{11}C$ à 18,72 MeV.

Comparaison entre nos résultats de mesure sur le fluor et ceux de Taylor et Robinson [5] et Browne et autres [par la réaction $^{18}O(p, n)\,^{18}F$] [9] :

| Nos résultats (∓ 0,03 MeV). | $^{19}F(\gamma, n)\,^{18}F$ [5] (MeV). | $^{18}O(p, n)\,^{18}F$ [9] (MeV). |
|---|---|---|
| Seuil 10,40 | 10,4 | – |
| 10,45 | 10,6 | 10,59 |
| 10,71 | – | – |
| 10,86 | 10,9 | 10,84 |
| 11,06 | – | 11,07 |
| 11,18 | 11,2 | 11,18 |
| 11,38 | – | 11,27 |
| 11,57 | 11,5 | – |
| 11,84 | 11,9 | – |
| 12,09 | 12,2 | – |

Nos mesures ont été effectuées avec des cibles de téflon (fluor) de diamètre 57 mm et de longueur 46 mm.

Les « cassures » par la réaction $^{14}N(\gamma, n)^{13}$ n'ont jamais été trouvées, malgré les efforts de Katz et Penfold [10]. Comparaison entre nos résultats de mesure sur l'azote et des niveaux excités du noyau $^{14}N$ par les réactions $^{12}C(d, p)^{13}C$ [11].

| Nos résultats (∓ 0,03 MeV). | $^{12}C(d, n)\,^{13}N$ et $^{12}C(d, p)\,^{13}C$ (MeV). | Nos résultats (∓ 0,03). | $^{12}C(d, n)\,^{13}N$ et $^{12}C(d, p)\,^{13}C$ (MeV). |
|---|---|---|---|
| 10,77 | – | 12,04 | 12,00 |
| 11,01 | 11,05 | 12,22 | 12,29 |
| 11,32 | 11,35 | 12,36 | 12,42 |
| 11,47 | 11,49 | 12,80 | 12,79 |

Nos mesures ont été faites avec des cibles de nitrate d'ammonium comprimé (azote) de diamètre 42 mm et de longueur 50 mm.

*Conclusion.* — Notre nouveau dispositif de comptage dont le nombre de coups par rapport au bruit de fond est beaucoup plus élevé que ceux-ci obtenu avec les compteurs Geiger, nous a permis de déterminer pour la première fois, les « cassures » de la courbe d'activation de l'azote. Nos résultats concordent bien avec ceux trouvés pour les niveaux excités de $^{14}N$ par d'autres réactions. Pour le fluor, nous avons repéré avec plus d'exactitude les « cassures » déjà connues et nous avons trouvé trois autres « cassures ».

(1) L. Katz, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 464.
(2) A. S. Penfold et B. M. Spicer, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1377.
(3) R. Basile C. Schuhl, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2399.
(4) D. Sadeh, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 531 et 2313.
(5) Taylor Robinson, *Canad. J. Phys.*, 32, 1954, p. 238.
(6) A. S. Penfold et E. L. Garwin, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 420.
(7) D. Sadeh, *Phys. Rev. Letters* (15 janvier 1960).
(8) W. L. Bendel et coll., *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 1297.
(9) Browne et coll., *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 754; 80, 1950, p. 524.
(10) Communication privée qui m'a été donnée par L. Katz.
(11) *Rev. Mod. Phys.*, 1955.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la résonance quadrupolaire des noyaux d'azote dans l'urée.* Note de M. **Lucien Guibé**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait que les raies de résonance quadrupolaire de noyaux d'azote sont généralement peu intenses. Ce caractère est dû à la faiblesse du couplage quadrupolaire qui conduit à des fréquences de résonance basses (2 à 3 MHz) et à des temps de relaxation longs, de l'ordre de la seconde ou d'une fraction de seconde. Au contraire, le chlore, par exemple, résonne à 34 MHz dans le paradichlorobenzène et y présente un $T_1$ de 2/100$^e$ de seconde (1), (3).

La résonance quadrupolaire de l'azote dans l'urée n'a été observée qu'une fois tout récemment, à la température de l'air liquide avec spectrographe à modulation Zeeman (2).

Nous présentons ici le résultat de nos recherches entreprises indépendamment des précédentes, avec un spectrographe à modulation de fréquence. Ainsi nous avons pu déceler cette résonance jusqu'à des températures de — 10 à — 5° C.

Le spectrographe est du type Watkins et Pound (3) en ce qui concerne la partie haute fréquence. La fréquence est modulée par condensateur vibrant à 80 Hz. Le niveau des oscillations réglable est stabilisé avec une constante de temps d'un quart de seconde par une tension provenant de la détection.

Après la détection nous utilisons un étage mélangeur dont le but est d'opposer à la tension provenant de la modulation d'amplitude parasite qui accompagne la modulation de fréquence, un signal de compensation dont on règle la phase et l'amplitude pour n'avoir pas de déviation de l'enregistreur en l'absence de résonance.

Ensuite sont disposés un amplificateur sélectif à 80 Hz, un détecteur de phase à diodes germanium et une constante de temps de 5 s attaquant un enregistreur.

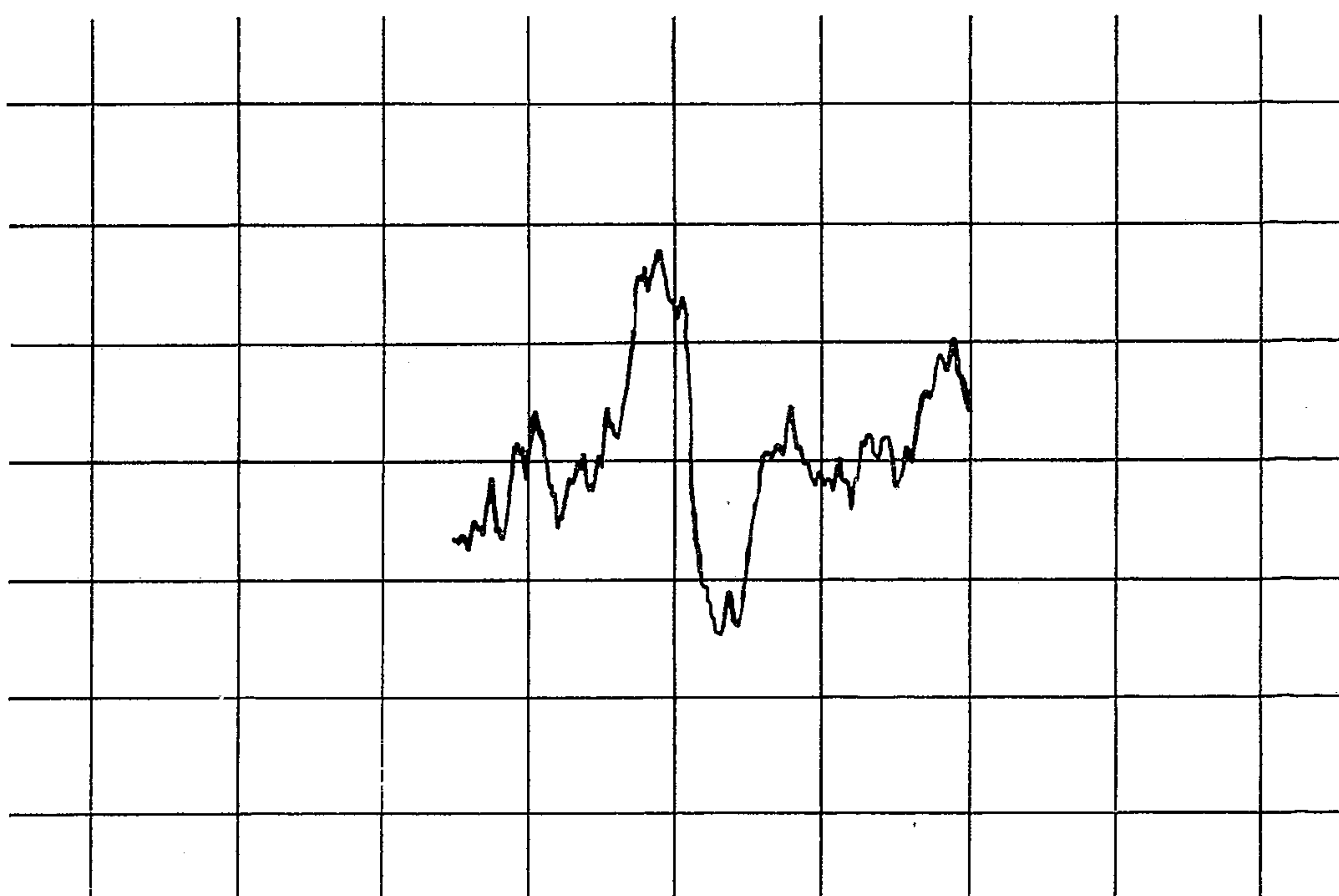
La bobine présente un diamètre intérieur de 30 mm et contient 20 cm$^3$ d'urée; sa qualité est d'environ 150. Le facteur de bruit de l'ensemble H. F. est très bon puisqu'il atteint des valeurs de l'ordre de 3 lorsque l'appareil n'est pas modulé en fréquence. Il augmente peu lorsque les balayages lent (moteur démultiplié entraînant un condensateur variable) et rapide (condensateur vibrant) fonctionnent. Nous l'avons réduit par la mise au point de ces dispositifs.

L'emploi d'un récepteur à quartz, d'une stabilité meilleure (4) que $10^{-4}$ permet, par l'inscription de « pips » sur l'enregistrement, de repérer les fréquences et de mesurer les largeurs aux maximums des raies dérivées obtenues.

L'échantillon d'un volume de 20 cm$^3$ est constitué par le produit commer-

cial pur formé de petits cristaux, mélangés à de l'huile et placé en tube scellé. L'huile a pour effet d'amortir les résonances parasites de type piézo-électrique; elle ne perturbe pas l'observation de la résonance quadripolaire ainsi que l'a montré un essai préliminaire sur de l'hexaméthylènetétramine dont la résonance est connue à température ambiante ([3]).

Nous avons observé avec l'urée deux raies de résonance, l'une à 2,8741 et l'autre à 2,3260 MHz. Elles correspondent aux deux raies déjà observées à la température de l'air liquide ([2]). Nous avons opéré à la température de 199° K.



Exemple d'enregistrement de la raie à 2,8741 MHz de l'urée obtenue à 199° K.

Les coefficients moyens de température sont respectivement de 0,325 et 0,174 kHz par degré entre 77 et 199° K.

La largeur des raies mesurée aux points d'inflexion et à 199° K est un peu inférieure à 1 kHz.

Par réchauffement de l'échantillon nous avons pu suivre les raies jusque vers — 10, — 5° C, températures où leur intensité décroît notablement.

Nous nous proposons dans un prochain travail de préciser les conditions de disparition des raies et l'influence de corps autres que l'huile mélangés à l'urée.

(1) T. C. Wang, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 566.
(2) Kojima, Minematsu et Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 371.
(3) Watkins et Pound, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 1062.
(4) Récepteur stabilidyne de la C. S. F.

(*Laboratoire d'Électronique, B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'ionisation du fluorure de chrome, de la magnésie et de l'oxyde de zinc dissous dans le fluorure de lithium fondu.* Note de MM. **Pierre Mergault** et **Romain Jacoud**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On vérifie d'abord quelques préparations chimiques de chromites de magnésium [1]. Alors que MgO et $Cr_2O_3$ mis en présence dans FLi fondu ne donnent pas de $Cr_2O_4Mg$, en ajoutant du MgO en proportions variables à une solution de $F_3Cr$ dans FLi ou dans FNa, on obtient du $Cr_2O_3$ ou du $Cr_2O_4Mg$ ou le mélange de ces deux corps. De même ZnO, dans les mêmes conditions, conduit à $Cr_2O_4Zn$.

Dans le but d'établir des radiogrammes de poudre (méthode Debye-Scherrer) de référence, nous avons été amenés à reprendre certaines préparations chimiques de chromites signalées dans la littérature [1]. La méthode de Gerber [2] (action du bichromate de potassium sur le chlorure de magnésium $Cl_2Mg$ ou le chlorure de zinc $Cl_2Zn$) a été vérifiée par J. C. Sacerdot [3] : on obtient du chromate de magnésium ou de zinc, comme nous avons pu également le constater. La méthode de Viard [4] (action du bichromate de potassium sur la magnésie à différentes températures) qui devrait conduire, d'après son auteur, à divers chromites de magnésium, nous a donné des poudres d'aspect différent mais dont les radiogrammes ne contiennent que les raies du chromite $Cr_2O_4Mg$ telles qu'elles sont répertoriées dans [5]. Enfin nous avons pu obtenir un peu de chromite de magnésium $Cr_2O_4Mg$ par chauffage à l'air libre à 1100° C pendant 2 h d'un mélange intime de magnésie et de sesquioxyde de chrome [6], [7]. Par contre, si l'on ajoute à du fluorure de lithium fondu, de la magnésie et du sesquioxyde de chrome, on n'obtient pas de chromite $Cr_2O_4Mg$.

Le fluorure de lithium dont nous nous sommes servis est celui de la Société Prolabo : on le fond dans un creuset en graphite vers 870° C. Le fluorure de chrome employé est celui de la Société Serlabo déjà décrit [8]. La dissolution du fluorure de chrome dans le fluorure de lithium est tout à fait analogue à celle obtenue dans le fluorure de sodium [9], la cryolithe [10] ou le chlorure de potassium [3], [8]. La solution obtenue n'est pas stable et s'oxyde à l'air comme la solution dans le fluorure de sodium [9]. En ajoutant de la magnésie MgO à une solution de fluorure de chrome $F_3Cr$ dans le fluorure de lithium, on a des réactions de double décomposition dont les résultats sont différents suivant les proportions relatives de $F_3Cr$ et MgO :

1. Si la proportion de magnésie est faible, le précipité obtenu au fond du bain est vert foncé. Ce précipité, séparé du bain et broyé, donne un radiogramme où apparaissent les raies du fluorure de lithium, du fluorure de magnésium $F_2Mg$, de $F_3Cr$ et de l'oxyde de chrome $Cr_2O_3$.

2. Si la proportion de magnésie est plus grande, le précipité obtenu présente des parties vertes et des parties brunes, les premières corres-

pondant à de l'oxyde de chrome, les secondes à du chromite de magnésium $Cr_2O_4Mg$; de plus le bain ne contient plus de fluorure de chrome. Si enfin la proportion de magnésie est suffisante, on n'a plus que du chromite $Cr_2O_4Mg$. Il est difficile de dire pour quelle proportion de magnésie on s'arrête à un bain où il n'y aurait que FLi, $F_2Mg$ et $Cr_2O_3$, car au moment de sa dissolution le fluorure de chrome se déshydrate, s'oxyde aussi légèrement et une partie est éjectée hors du bain, comme pour le chlorure de potassium ([8]).

Si l'on ajoute de la magnésie en proportion variable à une solution de fluorure de chrome dans le fluorure de sodium, le résultat est analogue à celui obtenu dans le fluorure de lithium. Ainsi en ajoutant une faible proportion de magnésie à une solution de $F_3Cr$ dans FNa, nous avons pu obtenir un bain avec un précipité vert d'oxyde de chrome dans le fond, et une partie supérieure vert-gris contenant encore beaucoup de fluorure de chrome. Si la proportion de magnésie est suffisante, on obtient un bain avec un précipité brun clair de chromite de magnésium $Cr_2O_4Mg$, et le bain ne contient plus de fluorure de chrome, ni d'oxyde de chrome $Cr_2O_3$.

Enfin, en ajoutant de l'oxyde de zinc ZnO à une solution de fluorure de chrome dans le fluorure de lithium, on obtient un précipité brun clair dont le radiogramme de poudre contient les raies du chromate de zinc $Cr_2O_4Zn$, résultat analogue à celui obtenu dans la cryolithe ([10]) ou dans le fluorure de sodium ([9]).

De ces résultats expérimentaux, nous tirerons les conclusions suivantes :

1. Le fluorure de chrome trivalent $F_3Cr$, la magnésie MgO, l'oxyde de zinc ZnO se dissolvent dans le fluorure de lithium fondu. La partie dissoute de ces corps est ionisée, au moins partiellement.

2. La magnésie et l'oxyde de zinc réagissent sur des solutions de fluorure de chrome dans le fluorure de lithium ou le fluorure de sodium de façon tout à fait analogue. Obtenant des précipités de composition variable entre l'oxyde de chrome $Cr_2O_3$ et le chromite de magnésium $Cr_2O_4Mg$ suivant la proportion relative de magnésie et de fluorure de chrome présents dans le bain, nous justifions de cette façon, le schéma réactionnel proposé dans ([8]) et ([9]).

3. Nous avons dit qu'en ajoutant de l'oxyde de chrome et de la magnésie à du fluorure de lithium fondu, on n'obtenait pas de chromite de magnésium. Cela peut sembler en contradiction avec le schéma réactionnel proposé. Nous pensons que cette contradiction n'est qu'apparente et que l'oxyde de chrome formé au sein du bain par action de MgO sur $F_3Cr$ par exemple, est beaucoup plus réactif que l'oxyde de chrome rajouté au bain : en effet, il a déjà été signalé ([11]) que, dans la cryolithe par exemple, $Cr_2O_3$ est, en même temps que peu soluble, très difficilement soluble. Il est possible que l'oxyde de chrome formé au sein du bain perde cette propriété d'être difficilement soluble dans le bain (cette assertion

pourrait peut-être se vérifier par la cryoscopie), et devienne ainsi plus réactif que l'oxyde de chrome rajouté directement au bain fondu.

(1) P. PASCAL, *Nouveau traité de Chimie minérale*, XIV : *Le chrome*, par J. AMIEL, Masson, 1959, p. 189-190.

(2) GERBER, *Bull. Soc. Chim.*, 27, 1877, p. 433.

(3) J.-C. SACERDOT, *Diplôme d'Études supérieures de Sciences physiques*, Paris, 1960.

(4) VIARD, *Comptes rendus*, 109, 1889, p. 142 et 112, 1891, p. 1003; *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, 5, p. 934.

(5) *Index to the X-Ray Powder data file* : édition de 1957, American Society for Testing Materials, éd.

(6) E. DUFAU, *Ann. Chim. Phys.*, [7], 12, 1897, p. 257.

(7) ROMEIJN, *Philips Research Reports*, 8, 1953, p. 304.

(8) P. MERGAULT et J.-C. SACERDOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1040.

(9) P. MERGAULT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 703.

(10) P. MERGAULT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1215.

(11) P. MERGAULT, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 485.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude diélectrique de la prise des ciments.*
Note (*) de M. **Jacques Le Bot**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude des deux bandes d'absorption Debye dipolaire du ciment Portland artificiel dans le domaine hertzien [1] : *a.* bande mobile M, se déplaçant en fonction du temps, correspond à une énergie d'activation de 0,10 à 0,20 eV; *b.* bande fixe F dont les maximums se situent entre 120 et 160° K suivant les fréquences croissant de 0,1 à 100 kHz (U = 0,28 eV).

1. Bande mobile M. — 1.1. *Ciment gâché.* — La bande M se manifeste nettement sur les échantillons additionnés d'une quantité, même relativement faible d'eau (5 %), et se déplace vers les basses températures en fonction du temps. On retrouve les valeurs de l'énergie d'activation obtenues antérieurement, qui paraissent indépendantes de la proportion d'eau de gâchage à un âge déterminé (variation de 0,15 à 0,10 eV entre 1 h et 5 jours).

1.2. *Ciment hydraté.* — Un échantillon de ciment, qui avait été gâché avec 25 % d'eau 10 jours avant la mesure, et qui présentait une cohésion notable, a été broyé et additionné de 10 % d'eau. Les maximums de la bande M sont assez facilement observables, et leur position correspond sensiblement à la limite du déplacement de la bande dans les conditions normales de traitement (paragraphe précédent). La valeur de l'énergie d'activation est également voisine de la valeur finale relevée (0,11 eV).

1.3. *Ciment humidifié.* — La bande M n'apparaît pas sur un ciment maintenu en atmosphère saturante et dont le taux d'humidité augmente de ce fait de 0 à 10 %.

Si l'on prélève, par contre, sur le produit en cours d'humidification un échantillon, dont on complète à 25 % la teneur en eau par gâchage avec la quantité d'eau différentielle, on peut observer les phénomènes suivants :

— La bande M se manifeste clairement aux fréquences étudiées : 0,1, 1, 10 et 100 kHz (*fig.* 1). Elle se déplace vers les basses températures en fonction de la teneur en eau croissante et semble se stabiliser lors des dernières mesures (8 à 10 % d'eau-vapeur).

— Les valeurs de l'énergie d'activation décroissent de 0,190 à 0,110 eV, puis paraissent reprendre des valeurs plus élevées. La teneur en eau-vapeur, correspondant au minimum de U (3,5 %), semble caractériser également un maximum de l'intensité de la bande. Ces deux dernières remarques doivent faire l'objet d'une vérification ultérieure.

2. Bande fixe F. — Cette bande se manifeste avec une énergie d'activation très sensiblement constante de 0,29 eV aux températures suivantes, en fonction de la fréquence exprimée en kilohertz : 121° K (0,1), 133° K (1), 145° K (10), 161° K (100).

Elle a été observée dans les conditions expérimentales suivantes :

2.1. *Sur le ciment humidifié* par la méthode indiquée au paragraphe 1.3 à partir d'une teneur en eau-vapeur de 1 à 2 %.

2.2. *Sur le ciment gâché*, après un certain délai, correspondant approximativement à la disparition de la bande M et variant avec la quantité d'eau introduite.

2.3. *Sur un ciment hydraté*, broyé 10 jours après le gâchage à 25 % d'eau, c'est-à-dire alors que le durcissement était très développé (*fig.* 2).

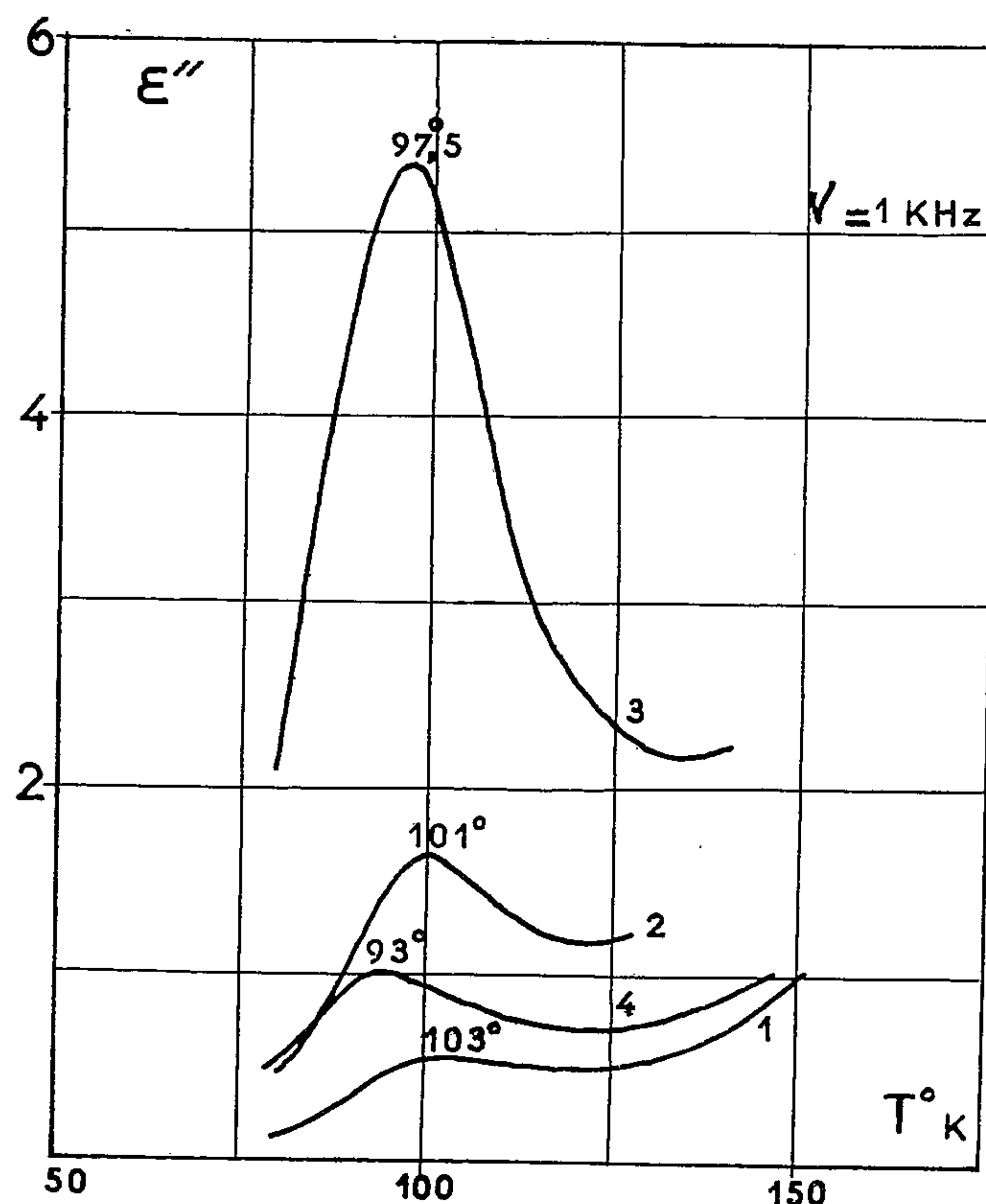



FIGURE 1. CIMENT HUMIDIFIE (x) ET GACHE.

1 – x = 0 % 3 – x = 3,5 %

2 – x = 1,4 % 4 – x = 8,7 %

On a obtenu les mêmes résultats avec le même ciment ayant atteint 78 jours d'âge.

L'examen de l'ensemble de ces résultats expérimentaux permet de former des hypothèses sur l'origine et l'évolution des bandes d'absorption observées.

— La bande mobile M peut être attribuée à l'eau fixée sur le ciment au moment du gâchage; la valeur relativement élevée de l'énergie d'activation, aux premiers âges, caractérise l'affinité du ciment anhydre pour l'eau

sous forme liquide. Au fur et à mesure de la prise, l'eau de gâchage se transforme partiellement en eau de cristallisation et se fixe sur les produits anhydres; la valeur de l'énergie d'activation décroît parallèlement, l'eau en excès n'étant plus fixée que par des liaisons faibles.

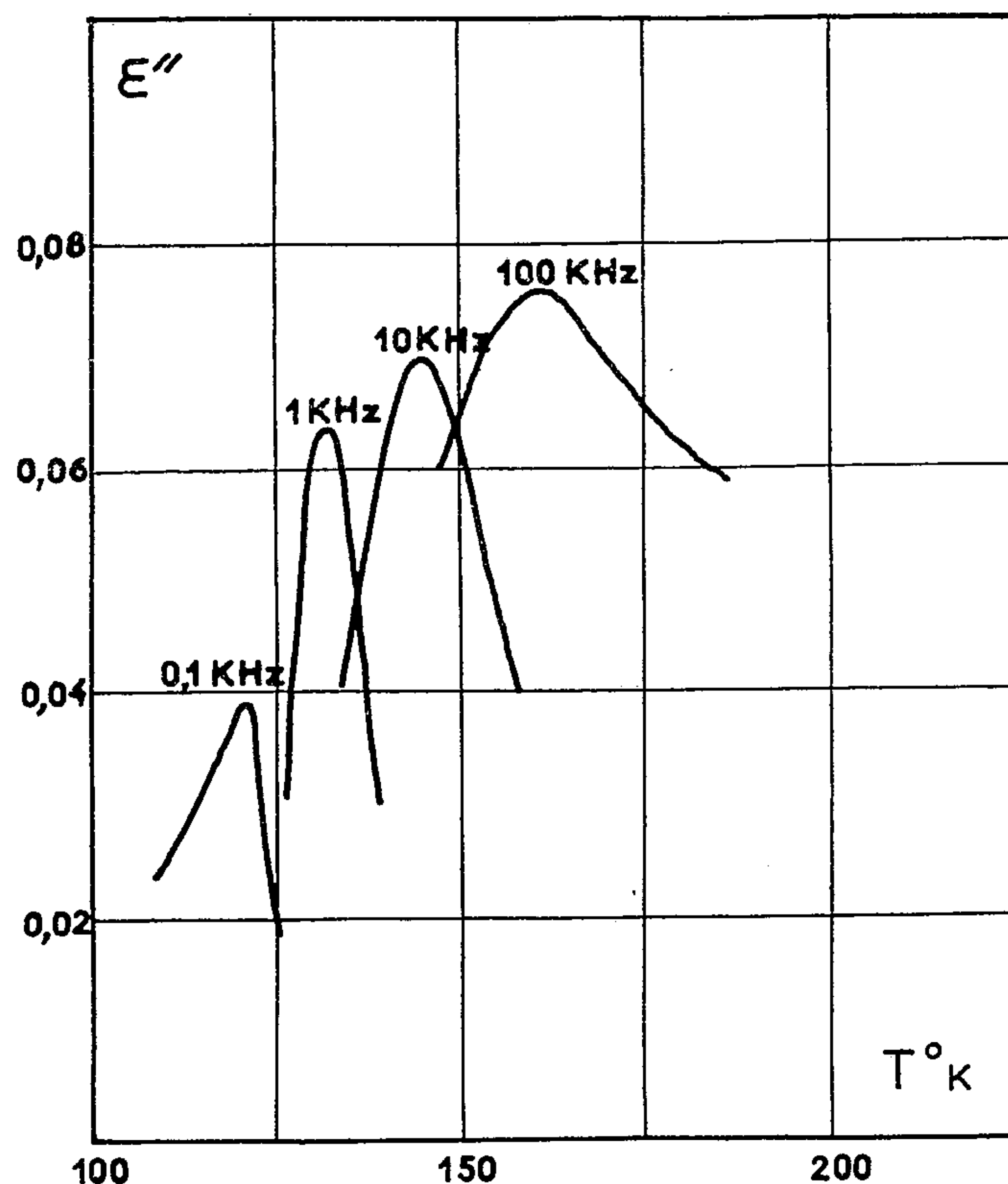



FIGURE 2 _ CIMENT GACHE 25% D'EAU, BROYE 10 JOURS APRES LE GACHAGE.

— L'origine de la bande F serait liée à la fixation énergique de l'eau sur les produits de la prise du ciment. La bande F apparaît moins intense dans le cas de l'éventement du ciment, qui provoque un mode de cristallisation différent du gâchage et une structure moins cohérente du matériau. Des mesures en cours d'exécution ont pour objet de détecter cette bande sur certains produits de l'hydratation des ciments (silicoaluminates de calcium).

(*) Séance du 22 février 1960.
(1) J. Le Bot, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 638.

(*Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Fréquences de valence du groupement oxhydryle d'une série d'acides benzoïques mono- et disubstitués. Relations avec le pK et les fréquences de valence du groupement carbonyle.* Note (*) de

M$^{lle}$ **Marie-Louise Josien**, M. **Daniel Peltier** et M$^{lle}$ **Annick Pichevin**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié les fréquences de valence $\nu$ (CO) d'une série d'acides et d'esters benzoïques mono- et disubstitués en relation avec les pK des acides. Dans cette seconde Note, nous examinerons les fréquences de valence $\nu$ (OH) des molécules monomères de ces acides. Elles ont été mesurées en solution dans le tétrachlorure de carbone à des concentrations inférieures à 1/100$^e$ de mole par litre à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 112 simple faisceau, double passage, équipé d'un prisme de fluorure de lithium; la précision est de l'ordre du $cm^{-1}$.

Le tableau ci-dessous contient, pour une série d'acides substitués, numérotés de 1 à 84, les grandeurs suivantes : pK, $\nu_{OH}$ monomère, $\nu_{CO}$ monomère.

*Acides benzoïques :* 1. $NO_2$ 2 : 2,47, 3523, 1759; 2. Br 2 : 2,88, 3525, 1755; 3. I 2 : 2,93, –, 1752; 4. Cl 2 : 3,03, 3527, 1755; 5. H 2 : 4,24, 3537, 1742; 6. OH 2 : 3,08, 3525, 1696; 7. $NH_2$ 2 : 4,77, 3540, 1708; 8. $OCH_3$ 2 : 4,13, 3526, 1750; 9. $NO_2$ 3 : 3,53, 3528, 1750; 10. Br 3 : 3,85, –, 1746; 11. Cl 3 : 3,87, 3532, 1745; 12. OH 3 : 4,14, 3535, 1743; 13. $NH_2$ 3 : 4,40, –, 1741; 14. $NO_2$ 4 : 3,46, 3527, 1751; 15. Cl 4 : 4,01, 3537, 1745; 16. Br 4 : 4,01, 3534, 1745; 17. OH 4 : 4,60, 3540, –; 18. $NH_2$ 4 : 4,90, 3543, 1731.

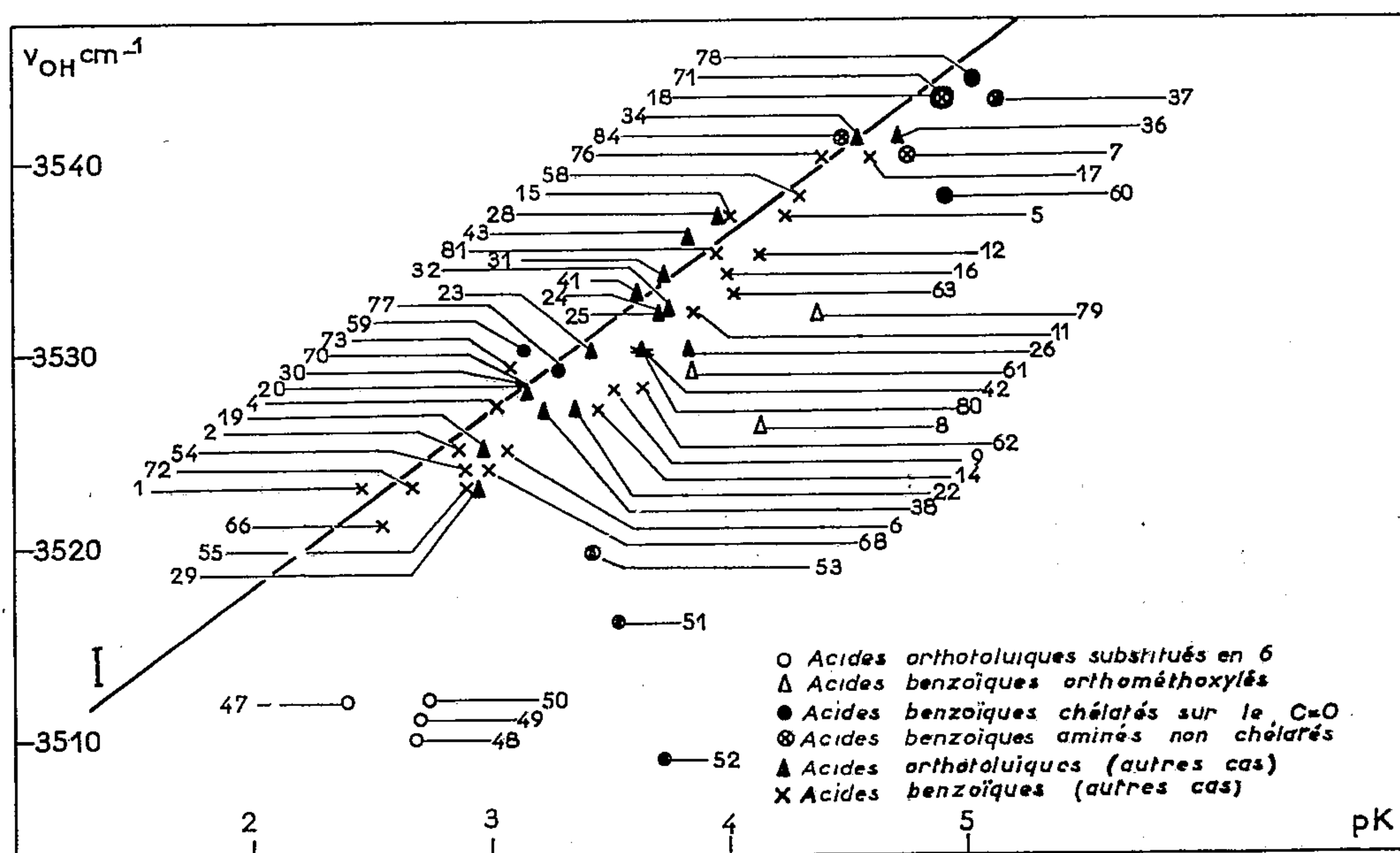
*Acides orthotoluiques :* 19. $CH_3$ 2-$NO_2$ 3 : 2,98, 3525, 1748; 20. $CH_3$ 2-CN 3 : 3,16, 3528, 1747; 21. $CH_3$ 2-I 3 : 3,26, –, 1742; 22. $CH_3$ 2-Br 3 : 3,36, 3527, 1743; 23. $CH_3$ 2-Cl 3 : 3,43, 3530, 1743; 24. $CH_3$ 2-$OCH_3$ 3 : 3,72, 3532, 1741; 25. $CH_3$ 2-$OC_2H_5$ 3 : 3,73, 3532, 1741; 26. $CH_3$ 2-OH 3 : 3,83, 3530, 1739; 27. $CH_3$ 2-$NH_2$ 3 : 3,92, –, 1737; 28. $CH_3$ 2-H 3 : 3,98, 3537, 1740; 29. $CH_3$ 2-$NO_2$ 4 : 2,95, 3523, 1749; 30. $CH_3$ 2-CN 4 : 3,14, 3528, 1748; 31. $CH_3$ 2-Cl 4 : 3,75, 3534, 1741; 32. $CH_3$ 2-Br 4 : 3,77, 3532, 1742; 33. $CH_3$ 2-I 4 : 3,79, –, 1741; 34. $CH_3$ 2-$OCH_3$ 4 : 4,54, 3541, 1732; 35. $CH_3$ 2-$OC_2H_5$ 4 : 4,54, –, 1732; 36. $CH_3$ 2-OH 4 : 4,71, 3541, 1734; 37. $CH_3$ 2-$NH_2$ 4 : 5,15, 3543, 1725; 38. $CH_3$ 2-$NO_2$ 5 : 3,23, 3527, 1748; 39. $CH_3$ 2-$CN_5$ : 3,31, –, 1747; 40. $CH_3$ 2-Br 5 : 3,58, –, 1743; 41. $CH_3$ 2-I 5 : 3,62, 3533, 1743; 42. $CH_3$ 2-Cl 5 : 3,63, 3530, 1744; 43. $CH_3$ 2-$OCH_3$ 5 : 3,84, 3536, 1740; 44. $CH_3$ 2-$OC_2H_5$5 : 3,86, –, 1739; 45. $CH_3$ 2-OH 5 : 3,92, –, 1741; 46. $CH_3$ 2-$NH_2$ 5 : 4,14, –, 1739; 47. $CH_3$ 2-$NO_2$ 6 : 2,40, 3512, 1761; 48. $CH_3$ 2-I 6 : 2,70, 3510, 1755; 49. $CH_3$ 2–Br 6 : 2,71, 3511, 1757; 50. $CH_3$ 2-Cl 6 : 2,75, 3512, 1756; 51. $CH_3$ 2-OH 6 : 3,53, 3516, 1684; 52. $CH_3$ 2-$NH_2$ 6 : 3,73, 3509, 1698; 53. $CH_3$ 2-$OCH_3$ 6 : 3,46, 3520, 1749.

*Acides métatoluiques :* 54. $CH_3$ 3-Br 2 : 2,90, 3524, 1752; 55. $CH_3$ 3-$NO_2$ 2 : 2,91, 3523, 1755; 56. $CH_3$ 3-I 2 : 2,92, –, 1749; 57. $CH_3$ 3-Cl 2 : 3,00, –, 1751; 58. $CH_3$ 3-H 2 : 4,31, 3538, 1740; 59. $CH_3$ 3-OH 2 : 3,17, 3530, 1693; 60. $CH_3$ 3-$NH_2$ 2 : 4,92, 3538, 1704; 61. $CH_3$ 3-$OCH_3$ 2 : 3,84, 3529, 1746; 62. $CH_3$ 3-$NO_2$ 4 : 3,65, 3528, 1749; 63. $CH_3$ 3-Br 4 : 4,03, 3533, 1743; 64. $CH_3$ 3-Cl 4 : 4,07, –, 1742; 65. $CH_3$ 3-OH 4 : 4,68, –, 1735; 66. $CH_3$ 3-$NO_2$ 6 : 2,55, 3521, 1760; 67. $CH_3$ 3-I 6 : 2,95, –, 1750; 68. $CH_3$ 3-Br 6 : 3,00, 3524, 1755; 69. $CH_3$ 3-Cl 6 : 3,12, –, 1754; 70. $CH_3$ 3-OH 6 : 3,14, 3528, 1696; 71. $CH_3$ 3-$NH_2$ 6 : 4,89, 3543, 1707.

*Acides paratoluiques :* 72. $CH_3$ 4-$NO_2$ 2 : 2,68, 3523, 1757; 73. $CH_3$ 4-Br 2 : 3,09, 3529, 1751; 74. $CH_3$ 4-I 2 : 3,20, –, 1747; 75. $CH_3$ 4-Cl 2 : 3,27, –, 1750; 76. $CH_3$ 4-H 2 : 4,40, 3540, 1738; 77. $CH_3$ 4-OH 2 : 3,29, 3529, 1696; 78. $CH_3$ 4-$NH_2$ 2 : 5,04, 3544, 1703;

79. $CH_3$ 4-$OCH_3$ 2 : 4,38, 3532, 1748; 80. $CH_3$ 4-$NO_2$ 3 : 3,62, 3530, 1749; 81. $CH_3$ 4-Br 3 : 3,96, 3535, 1743; 82. $CH_3$ 4-Cl 3 : 4,06, –, 1744; 83. $CH_3$ 4-OH 3 : 4,32, –, 1739; 84. $CH_3$ 4-$NH_2$ 3 : 4,49, 3541, 1737.

Le graphique I représente les fréquences $\nu$ (OH) en fonction des pK. Il montre que la majorité des points représentatifs sont voisins d'une droite d'équation : $\nu\,(OH) = 3498 + 9\,pK$ (I). Seuls s'en écartent notablement les points figuratifs des sept acides orthotoluiques substitués en 6, des quatre acides orthométhoxylés et l'acide amino-2 métatoluique. Pour les sept acides orthotoluiques, la double substitution en ortho ne permet pas au groupement carboxylique de rester dans le plan du noyau benzé-

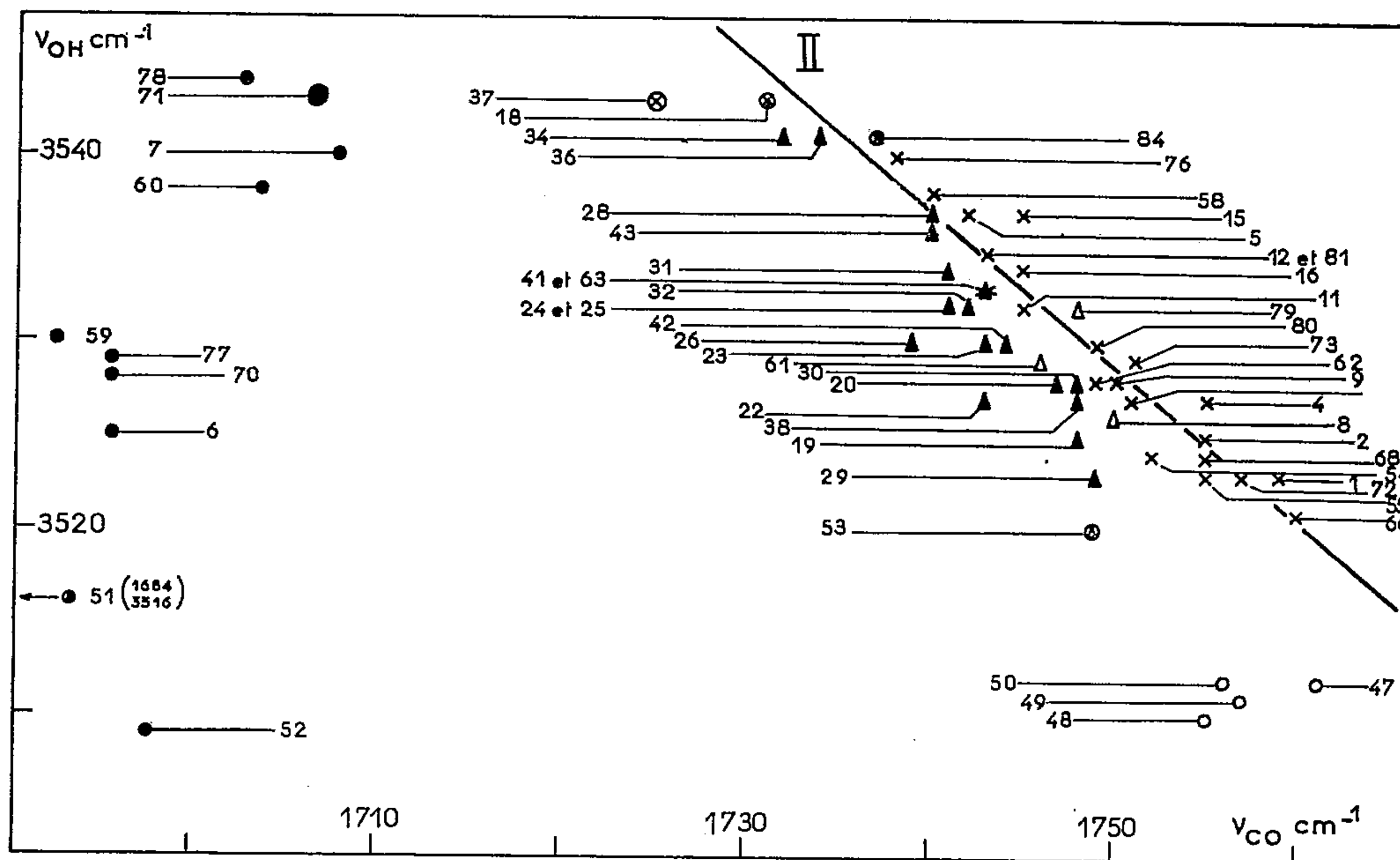



nique; les acides orthométhoxylés présentent un phénomène d'isomérie de rotation ([2]); quant à la mesure du pK de l'aminoacide, elle est moins précise ([3]).

La droite (I) a une pente voisine de celle obtenue par Goulden avec les valeurs correspondant à neuf acides benzoïques et à treize acides cinnamiques ([4]). Il est important de souligner cependant, à la suite de Flett, qu'on ne peut espérer une relation univoque, valable pour tous les acides carboxyliques, entre les fréquences $\nu$ (OH) et les pK, « les entropies d'ionisation devant varier si les modifications structurales sont importantes » ([5]).

Sur le graphique II, les fréquences $\nu$ (OH) sont portées en fonction des fréquences $\nu$ (CO). La fréquence $\nu$ (OH) y apparaît comme une fonction décroissante de la fréquence $\nu$ (CO). La droite (II) a été tracée à titre indicatif. Font franchement exception les acides dont le groupement carbonyle est chélaté par OH ou $NH_2$ et les acides orthotoluiques. La fré-

quence ν (OH) de ces acides chélatés se situant normalement sur la droite (I) ν (OH) = *f* (pK), la liaison intramoléculaire semble, dans ce cas, sans influence sur le groupement OH carboxylique. Il n'y aurait pas ici transfert électronique notable du groupement CO au groupement OH carboxylique. Parmi les acides orthotoluiques, les acides doublement




substitués en ortho s'écartent de la droite (II) comme ils s'écartaient de la droite (I); la position du carbonyle hors du plan du noyau benzénique perturbe l'ensemble du groupement carboxylique. Pour les acides ne possédant qu'un groupement en ortho, on observerait un effet analogue atténué.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) D. Peltier, A. Pichevin, P. Dizabo et M.-L. Josien, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1148.

(2) J. Lecomte, *Handbuch der Physik*, 26, S. Flugge, Springer-Verlag, Berlin, 1958.

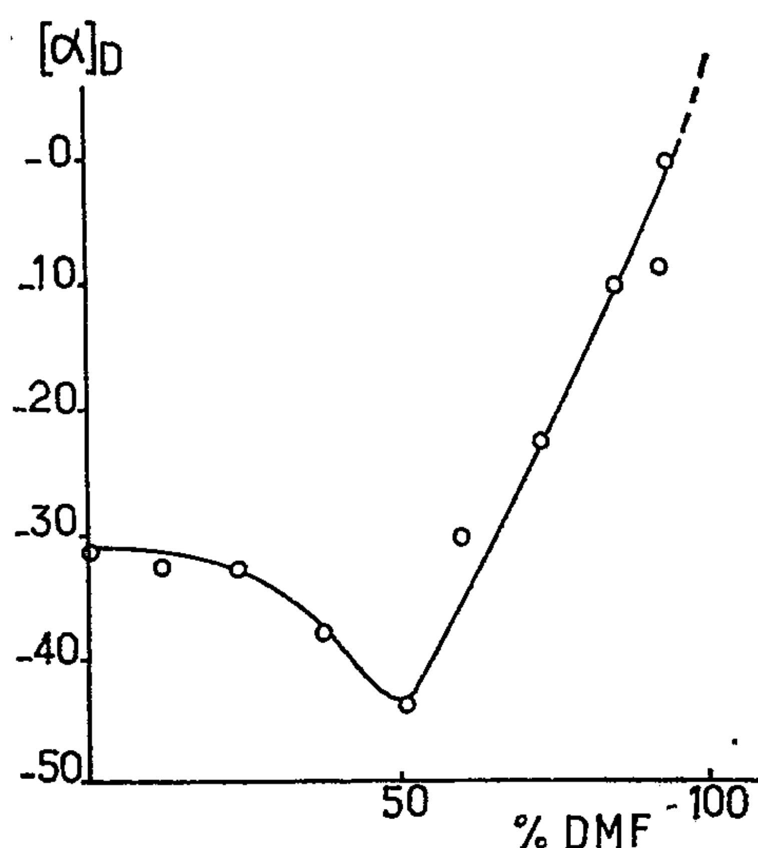
(3) D. Peltier, *Thèse*, Rennes, 1956.

(4) J. D. S. Goulden, *Spèctrochim. Acta*, 6, 1954, p. 129.

(5) C. Flett, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 962.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des liaisons* S—S *sur la solubilité et la configuration de l'ovalbumine et de la sérumalbumine dans les solvants binaires.* Note de MM. **Serge Frenkel** et **Paul Horn**, transmise par M. Gabriel Foëx.

En accord avec les idées développées par S. E. Bresler et l'un de nous [1], les protéines globulaires en solution se trouvent dans un état d'équilibre plutôt métastable qui peut changer dans des limites larges lorsqu'on fait varier le solvant. Dans les termes du modèle de structure de Linderström-Lang [2], ces changements peuvent être décrits de la manière suivante : Dans l'eau pure, les groupes latéraux hydrophobes tendent à occuper une position au centre de la molécule et sont séparés de l'eau par les groupes polaires.




Inévitablement un pliage répété conduit à la transformation de la macromolécule en la structure secondaire (hélice α); à l'endroit des plis l'hélice se déforme et conformément à cette configuration le pouvoir rotatoire spécifique diminue (la rotation lévogyre augmente). L'addition d'un solvant peu polaire (dioxane, diméthylformamidé) solvate les groupes hydrophobes responsables de la structure tertiaire et le degré de spiralisation augmente en général [1]. Par substitution complète de l'eau par un solvant non polaire on pourrait s'attendre à un retournement du globule dans lequel se concentrerait à l'intérieur les groupes polaires (structure tertiaire retournée). Cependant il est peu probable que ce processus soit possible dans la mesure où la déshydratation du globule conduit au renforcement substantiel des liaisons hydrogène intramoléculaires, ce qui pratiquement détruit complètement la structure tertiaire et, par suite, transforme la protéine en hélice α allongée.

Dans le travail cité on a montré que l'ovalbumine dissoute dans le 2-chloroéthanol pur donne une rotation spécifique de + 15° correspondant à une spiralisation complète et un incrément de viscosité $\nu = 100$ correspondant à un ellipsoïde allongé de rapport d'axes égal à 30. Avec les sérumalbumines de pareilles transformations ne peuvent pas être obtenues par suite de la présence du squelette formé par les liaisons S—S qui maintiennent la structure tertiaire (17 liaisons S—S pour une molécule de masse moléculaire égale à 69 000).

La labilité de la sérumalbumine humaine (SAH) augmente de manière significative par oxydation de ses liaisons S—S par l'acide performique; dans ces conditions néanmoins la macromolécule perd sa structure [3]. Le rôle des liaisons S—S a été examiné en détail dans le travail cité [1]; ci-dessous nous avons abouti à de nouveaux résultats relatifs au comportement de l'ovalbumine et de la sérumalbumine dans des mélanges diméthylformamide-eau à pH 10. Dans ces conditions, la réduction des liaisons S—S de la (SAH) par l'acide thioglycolique rapproche en grande partie ce comportement de celui de l'ovalbumine. Sur la figure 1 on a représenté la variation de la rotation spécifique de l'ovalbumine en fonction de la concentration de la diméthylformamide telle qu'elle a été obtenue par V. Kuchner. La croissance de la rotation négative apparaît caractéristique pour les petites concentrations de diméthylformamide ainsi que sa chute à zéro au voisinage de la limite de solubilité de la protéine. A la lumière des schémas de structure exposés ci-dessus ce comportement peut être interprété de la manière suivante :

Au début se produit un processus de « retournement » de la structure tertiaire, mais ensuite par simple déshydratation, le degré de spiralisation s'accroît rapidement; si nous extrapolons la courbe à 100 % de diméthylformamide, nous obtiendrons à nouveau une rotation spécifique pour la raie D du sodium $[\alpha_D] + 15°$.

Il en est autrement avec la (SAH) : déjà pour une concentration de 55 à 60 % de diméthylformamide les solutions se troublent et les protéines forment une suspension fine. Ce phénomène n'est pas lié à une agrégation chimique et est facilement réversible. Par addition à une telle suspension de quelques gouttes d'une solution à 1 % d'acide thioglycolique ou plus exactement de son sel de sodium à pH 10-11, la solution devient homogène d'un seul coup et le reste jusqu'à une concentration de 80 % de diméthylformamide. A la limite de solubilité de la protéine native $[\alpha_D] - 30°$, mais pour la protéine modifiée $[\alpha_D] - 10°$. Ainsi l'extrapolation donnerait ici aussi, pour la diméthylformamide pure, une valeur de l'ordre de + 10°. Pour les solutions où l'on a observé les valeurs minimales de $[\alpha_D]$, l'incrément de viscosité atteint presque la valeur 300, ce qui correspond à une structure de molécule allongée avec un rapport d'axes de l'ordre de 100. Le brusque changement de solubilité par addition d'un corps spécifique réduisant les liaisons S—S fournit une démonstration claire du rôle du

degré de liberté interne pour la solubilité des macromolécules complexes.

Ces résultats peuvent être interprétés dans l'esprit de la statistique de Huggins [4] pour les solutions de macromolécules rigides, mais aussi phénoménologiquement dans l'esprit des considérations développées ci-dessus.

Le squelette des liaisons disulfides empêche le retournement partiel du globule, c'est-à-dire le réarrangement des groupes polaires et hydrophobes à l'intérieur du volume occupé par la molécule, ce qui est nécessaire pour lui conférer une certaine solubilité dans un solvant peu polaire. En faisant disparaître le squelette de ces liaisons S—S on obtient instantanément ce réarrangement et la solubilité croît brusquement. En perdant sa stabilité chimique la structure tertiaire ne peut déjà plus s'opposer à une spiralisation ultérieure et le comportement ultérieur de la SAH rappelle celui de l'ovalbumine déjà privée de liaisons S—S.

(1) S. E. BRESLER, V. P. KUCHNER et S. Ia. FRENKEL, *Biochimica*, 24, 1959, p. 685.
(2) K. LINDERSTRÖM-LANG et J. SCHELLMAN, *Biochim. et Biophys. Acta*, 15, 1954, p. 156.
(3) M. HUNTER et F. MAC DUFFIE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1400.
(4) M. L. HUGGINS, *J. Chim. Phys.*, 44, 1948, p. 9.

*(Institut des Composés macromoléculaires de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., Léningrad, Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.)*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Application de la méthode de Kryukov et Zhukhovitskii à la mesure du coefficient d'autodiffusion du strontium dans le métatitanate* $SrTiO_3$. Note (*) de MM. **Pierre Turlier**, **Paul Bussière** et **Marcel Prettre**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une précédente Communication ([1]), l'un d'entre nous posait le problème de la comparaison des coefficients d'autodiffusion des ions titane, baryum et strontium dans les titanates $SrTiO_3$ et $BaTiO_3$.

Grâce à l'emploi de traceurs radioactifs, G. Verduch ([2]) a pu mesurer le coefficient d'autodiffusion du baryum dans le titanate $BaTiO_3$, par des méthodes de contact et d'absorption. Ses résultats se résument par la relation

$$D_{Ba} = 0,8\, e^{-\frac{89\,000}{RT}}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}. \quad \text{(I)}$$

La méthode proposée par Kryukov et Zhukhovitskii ([3]), basée sur l'emploi d'échantillons de faible épaisseur paraît susceptible d'être mise à profit pour de telles études. Nous l'avons adaptée à la mesure du coefficient d'autodiffusion du strontium dans son métatitane.

Des céramiques frittées de ce composé ont été obtenues par des méthodes connues ([1]). Du carbonate de strontium est intimement mélangé avec de l'anatase et porté à 1100° C, le métatitanate formé est comprimé dans une matrice cylindrique et fritté au four électrique à une température voisine de 1400° C. La densité apparente des pastilles obtenues varie de 4,7 à 4,9, soit 95 % de la densité théorique de 5,12 calculée à partir des données radiocristallographiques. Les échantillons possèdent des propriétés mécaniques suffisantes pour permettre de les façonner à volonté. Par abrasion, il est possible d'obtenir des plaques rondes d'un diamètre de l'ordre de 17 mm et d'une épaisseur de 0,3 à 0,4 mm, donc suffisamment faible pour que la méthode citée plus haut soit applicable avec le traceur utilisé : le $^{89}Sr$, émetteur $\beta^-$ de 1,36 MeV, période 51 jours.

Ce dernier nous a été fourni par le Service des Radioéléments artificiels du Commissariat à l'Énergie atomique sous forme de carbonate que, par réaction avec l'anatase, nous avons transformé en métatitanate $^{89}SrTiO_3$. Ce composé est mis en suspension dans l'eau et l'une des faces des minces plaquettes est recouverte au pinceau d'une couche de titanate marqué. L'uniformité de la couche est aisément contrôlable par autoradiographie et microdensitométrie.

La diffusion du produit marqué a été provoquée à des températures variant de 1000 à 1300° C. L'activité de chacune des faces de la plaquette étudiée est mesurée avant et après diffusion au compteur de Geiger-Müller. Le coefficient de diffusion D se calcule, connaissant l'épaisseur $l$ de l'échan-

tillon, le temps de diffusion $t$ et la température T de l'essai, par la relation

$$\text{(II)} \qquad \text{Log}\,\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = -\frac{\pi^2 D t}{l^2} + K,$$

où $I_1$ est l'activité de la face antérieure (qui a reçu le traceur), $I_2$ celle de la face postérieure, et K une constante.

La principale cause d'erreur paraît être la volatilisation partielle de la couche déposée, par effet mécanique au moment du choc thermique lors de la mise en température. Elle se traduit par une diminution anormale d'activité de la face antérieure. En l'absence de volatilisation, cette diminution doit être accompagnée d'une augmentation corrélative de l'activité de la face postérieure. L'erreur due à la volatilisation est éliminée en effectuant pour chaque essai un deuxième chauffage, et appliquant la relation (II) avant et après lui. La durée du premier chauffage est prise assez longue pour fixer le traceur par diffusion.

Les résultats obtenus dans ces conditions sont résumés dans le tableau ci-dessous, toutes corrections étant faites sur les taux de comptage, qui sont entachés d'une erreur statistique de 0,5 % seulement.

| | | | Activités (coups/mn) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | avant diffusion. | | après diffusion. | | |
| T (°K). | t (s). | l (cm). | $I_1$. | $I_2$. | $I_1$. | $I_2$. | D (cm² s⁻¹). |
| 1588....... | 29 520 | 0,034 | 2926 | 1156 | 2680 | 1310 | $0{,}9.10^{-9}$ |
| 1488....... | 55 800 | 0,044 | 5464 | 670 | 5150 | 731 | $1{,}4.10^{-10}$ |
| 1463....... | 51 900 | 0,040 | 5135 | 681 | 4472 | 765 | $2{,}4.10^{-10}$ |

On en déduit pour le coefficient d'autodiffusion du strontium dans son métatitanate l'expression

$$D_{Sr} = 4{,}0\,e^{-\frac{70\,000}{RT}}.$$

Ainsi une plus faible valeur de l'énergie d'activation et une plus forte valeur du facteur de fréquence sont responsables d'une valeur de $D_{Sr}$ mille fois plus forte environ entre 1200 et 1300° C que celle de $D_{Ba}$ mentionnée ci-dessus.

D'autres essais sont nécessaires pour confirmer ces résultats. Toutefois, il est d'ores et déjà acquis que la méthode de Kryukov et Zhukhovitskii est applicable aussi bien pour des composés minéraux du type oxyde que pour les métaux. Outre des calculs simples, elle présente, sur les autres méthodes utilisant l'absorption des rayonnements, l'avantage de déceler et d'éliminer l'erreur éventuelle de volatilisation par choc thermique, ainsi que nous l'avons montré.

(*) Séance du 22 février 1960.

(1) P. TURLIER, *Thèse*, Lyon, 1959.

(2) A. G. C. VERDUCH, *Anales de Edafologia y fisiologia Vegetal*, 12, 1953, p. 387.

(3) S. N. KRYUKOV et A. A. ZHUKHOVITSKII, *Dokl. Akad. Naouk S. S. S. R.*, 90, 1953, p. 379.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la déformation des molécules au cours des réactions chimiques.* Note de M. **Stefan Popovici** et M[lle] **Mariana Pop**, présentée par M. Paul Pascal.

D'après Ingold (1) les réactions chimiques sont des conséquences particulières des déformations provoquées dans certaines molécules par les forces dues à la présence d'autres molécules. La connaissance des états électroniques excités des espèces en réaction est très importante pour une théorie physique des réactions chimiques. On dispose ainsi d'une base expérimentale remarquable pour affirmer que les changements de la structure et de la forme des molécules dans les excitations électroniques de faible énergie sont une règle générale et non pas une exception. Staab (2) a souligné, lui aussi, l'importance de la connaissance des déformations de structure des molécules en réaction pour une théorie générale de la constante de vitesse. Pour caractériser les changements de la structure et de la forme des molécules dans les réactions chimiques, nous (3) avons déjà proposé l'introduction de la grandeur $a = d \ln \alpha / d\mathrm{A}$ où $\alpha$ représente la constante d'action et A l'énergie d'activation.

Dans cette Note nous nous proposons de donner quelques précisions concernant la liaison entre les déformations des molécules dans les réactions chimiques et les paramètres de l'équation d'Arrhenius.

Si nous admettons que l'énergie d'activation et la constante d'action dépendent de la structure et de la forme des molécules, fait absolument naturel, une relation entre ces grandeurs sera possible. Comme dans l'équation d'Arrhenius, explicitée sous la forme $\ln k = \ln \alpha - (\mathrm{A}/\mathrm{RT})$, la constante d'action apparaît par son logarithme, on peut écrire $\ln a = f(\mathrm{A})$. La déformabilité des molécules dans les réactions chimiques étant $a = d \ln \alpha / d\mathrm{A}$ ou $a = f'(\mathrm{A})$, son expression dépendra de celle de la fonction $f(\mathrm{A})$.

Pour de nombreuses réactions, qu'elles aient lieu dans un milieu homogène (4) ou hétérogène (5), on a constaté que $\ln \alpha$ est une fonction linéaire de A. Rüetschi (6) se basant sur la statistique et la théorie des surfaces d'énergie potentielle, a discuté cette relation empirique. Elle peut être aussi déduite de l'équation d'Arrhenius qui s'applique dans de nombreux cas.

Soit donc l'équation d'Arrhenius explicitée sous la forme

$$\ln k = \ln \alpha - \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{RT}} \quad \text{ou} \quad \ln \alpha = \ln k + \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{RT}}.$$

Pour les réactions dans lesquelles la variation des paramètres $\alpha$ et A n'affecte pas la constante de vitesse, pour $\mathrm{T} = \mathrm{Cte}$, $k$ est aussi une constante, ce qui conduit à $\ln \alpha = \mathrm{Cte} + (\mathrm{A}/\mathrm{RT})$. Dans ce cas particulier $a = 1/\mathrm{RT}$. Beaucoup plus nombreuses sont les réactions où $\ln k$

est une fonction linéaire de A, c'est-à-dire $\ln k = \text{Cte} + bA$. Dans ce cas $\ln \alpha = \text{Cte} + (b + 1/RT)\,A$ et si nous notons $(b + 1/RT) = a$ on obtient $\ln \alpha = \text{Cte} + a\,A$. Si nous admettons qu'à la périphérie de la molécule peuvent se produire aussi des phénomènes indépendants de sa structure, le terme constant peut être remplacé par la somme $\ln P + \ln \alpha_0$ ce qui conduit à $\ln \alpha = \ln P + \ln \alpha_0 + a\,A$.

Dans cette relation, P caractérise les phénomènes qui ont lieu dans la zone périphérique des molécules et qui ne dépendent pas de leur déformation structurale. La constante $\alpha_0$ représente la valeur limite de la constante d'action pour $A = 0$, à condition qu'à la périphérie de la molécule ne se produisent pas les phénomènes indépendants de ses changements de structure. Cette grandeur représente la caractéristique de tout un groupe de modifications qui ont lieu dans la structure des molécules en réaction. Pour une espèce de molécules, la constante $\alpha_0$ peut avoir plusieurs valeurs selon les conditions de réaction ou selon les changements dus à la modification ou à la substitution de certains groupes fonctionnels. En ce qui concerne la grandeur $a$, on peut affirmer la même chose. L'influence du solvant sur la vitesse de la réaction de Diels-Adler entre le diphénylisobenzofuranne et l'acrylonitrile (7) et la solvolyse du chlorure de benzyle (8) confirme cette supposition.

La dépendance de l'énergie d'activation vis-à-vis de la structure des molécules en réaction, est particulièrement évidente dans la réaction de Menschutkin (9). L'activation dans le processus de formation de l'iodure de tétraéthylammonium, d'après Scheibe (10), étant une conséquence de la modification de la structure de l'iodure d'éthyle, sous l'influence du solvant, il en résulte que l'état activé est différent d'un solvant à l'autre. Ce fait infirme l'hypothèse qu'un même complexe de transition existe dans tous ces solvants.

(1) C. K. INGOLD, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 472.
(2) H. A. STAAB, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 37.
(3) M. POP et S. POPOVICI, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2638.
(4) R. A. FAIRCLOUGH et C. N. HINSHELWOOD, *J. Chem. Soc. London*, 1937, p. 541; E. TOMMILA et P. KAURANEN, *Ref. J. Chem. S. S. S. R.*, 25, 1955, p. 61; R. DAUDEL et O. CHALVET, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 943; Mme M. GILLOIS et P. RUMPF, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2900.
(5) S. Z. ROGHINSKI, *Him. nauka i prom-sti*, 3-4, 1958, p. 522.
(6) P. R ETSCHI, *C. A.*, 52, 1958, 8697 *h*.
(7) Mme M. GILLOIS et P. RUMPF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11-12, 1959, p. 1823.
(8) E. TOMMILA et coll., *Ann. Acad. Sc. Fennicæ*, A, 11, 91, 1959, p. 14.
(9) S. POPOVICI et M. POP, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 351.
(10) G. SCHEIBE et coll., B., 60, 1927, p. 1415.

(*Institut polytechnique de Timisoara, Roumanie.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observation directe de dislocations dans le bioxyde d'uranium fritté.* Note (*) de MM. Alexandre Portnoff et Roger Caillat, présentée par M. Georges Chaudron.

Le polissage électrolytique permet une étude fine de la microstructure des pastilles d'oxyde d'uranium fritté. Par cette technique, il a été possible de déceler au microscope optique des arrangements de dislocations.

Des arrangements particuliers de dislocations ont été décelés dans des pastilles d'oxyde d'uranium fritté à très gros grains, d'une dimension moyenne de 300 μ. Ces échantillons ont été obtenus par recuit à 1 900° C, sous atmosphère d'argon, de pastilles d'oxyde d'uranium, de densité égale à 10,45 g/ml, préalablement frittées sous ammoniac craqué à 1 350° C (1). Cet oxyde avait l'analyse suivante :

| Ag. | Al. | B. | Cd. | Cr. | Cu. | Fe. | K. | Li. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $<0,5$ | $\leqq 50$ | 0,1/0,2 | $<0,5$ | $\leqq 3$ | $<10$ | 12 | $\leqq 50$ | $<2$ |

| Mg. | Mn. | Mo. | Na. | Ni. | P. | Pb. | Si. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | $<4$ | $<20$ | 5 | $<3$ | $\leqq 50$ | $<5$ | 70 |

Les impuretés sont exprimées en millionièmes rapportés à l'uranium.

La température de recuit, 1 900° C, a été atteinte à une vitesse moyenne de 1 000°/h. Après un palier d'une durée de 30 h à la température maximale, on a effectué un refroidissement à une vitesse supérieure à 1 000°/h pour le domaine des températures supérieures à 1 000° C. Ce traitement thermique a été réalisé dans un four à résistance apparente en tungstène, muni d'écrans en molybdène et à tube réfractaire en oxyde de béryllium. L'ensemble du four était placé dans une enceinte en acier inoxydable où circulait de l'argon.

Le recuit à 1 900° C provoque un grossissement des grains de l'ordre de 100 et conduit à une décoration des dislocations par des particules opaques, décelables directement au microscope optique dans la matrice d'$UO_2$, quelque peu transparente. Leur répartition a été étudiée par observation en fond noir de surfaces polies électrolytiquement, par observation en fond clair de surfaces polies et attaquées électrolytiquement. L'éclairage en fond noir met en évidence la répartition inter- et intragranulaire de ces particules. Elles apparaissent sous forme de points blancs et délimitent nettement, en position intergranulaire, les joints de grains (*fig.* 1). — Elles présentent un effet de ségrégation préférentielle le long des arrangements de dislocations situés à l'intérieur des grains. Ainsi, en considérant la distribution intergranulaire des particules, on est amené à distinguer trois types de régions particulières :

— des régions où les ségrégations de particules présentent des configura-

tions géométriques : alignements parallèles à certaines directions (*fig.* 1 et 2), enroulements hélicoïdaux (*fig.* 3), empilements d'anneaux (*fig.* 4), etc.;

— des régions sans anomalies locales décelables, au voisinage des figures précédentes (*fig.* 2);

— des régions à répartition désordonnée de particules, entourant les deux types de régions précédentes (*fig.* 2).

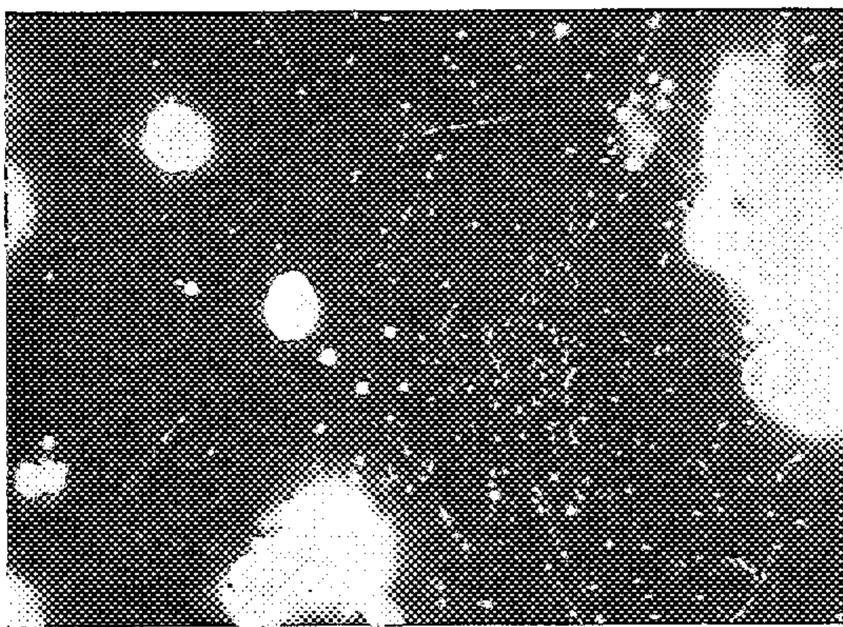


Fig. 1.

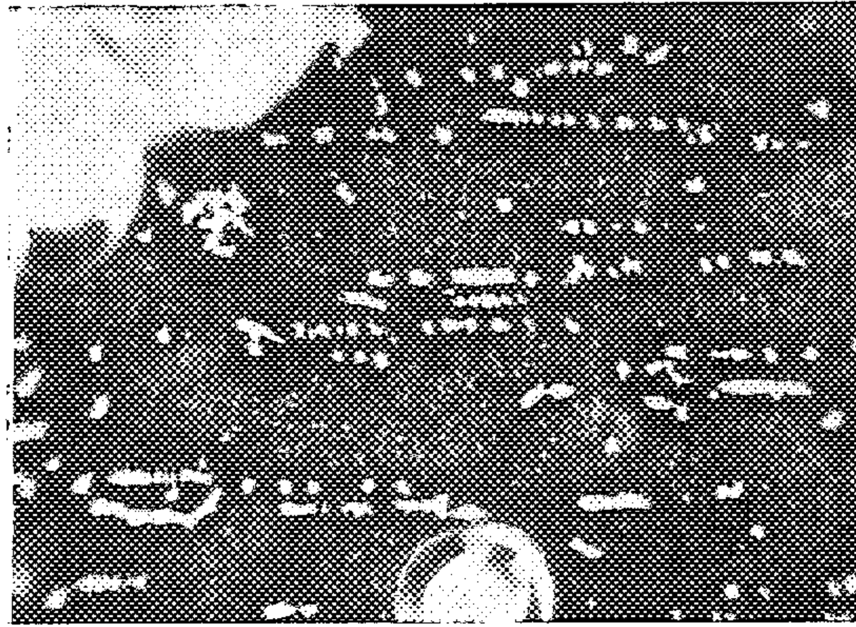


Fig. 2.

Fig. 1. — Précipitations inter- et intragranulaires (G × 300).
Fig. 2. — Précipitations intragranulaires (G × 500).

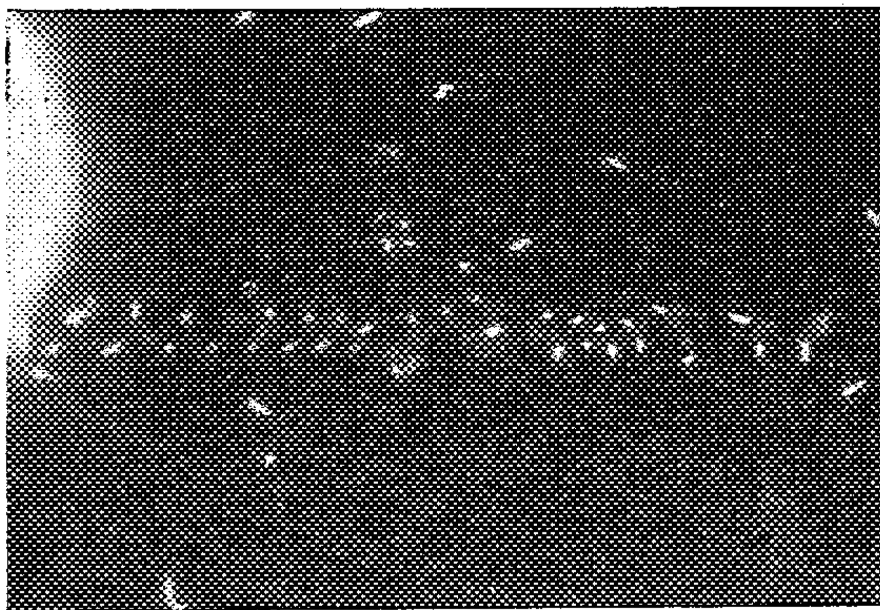


Fig. 3.

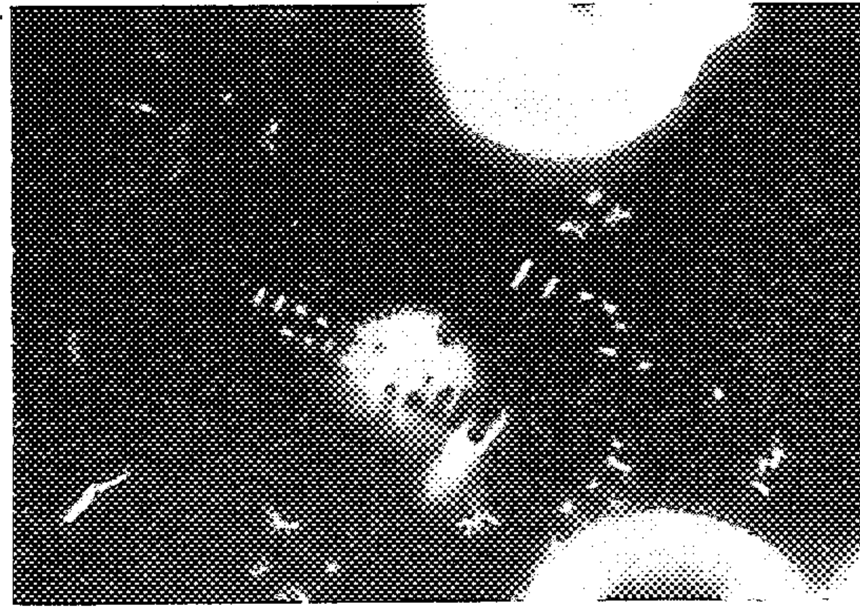


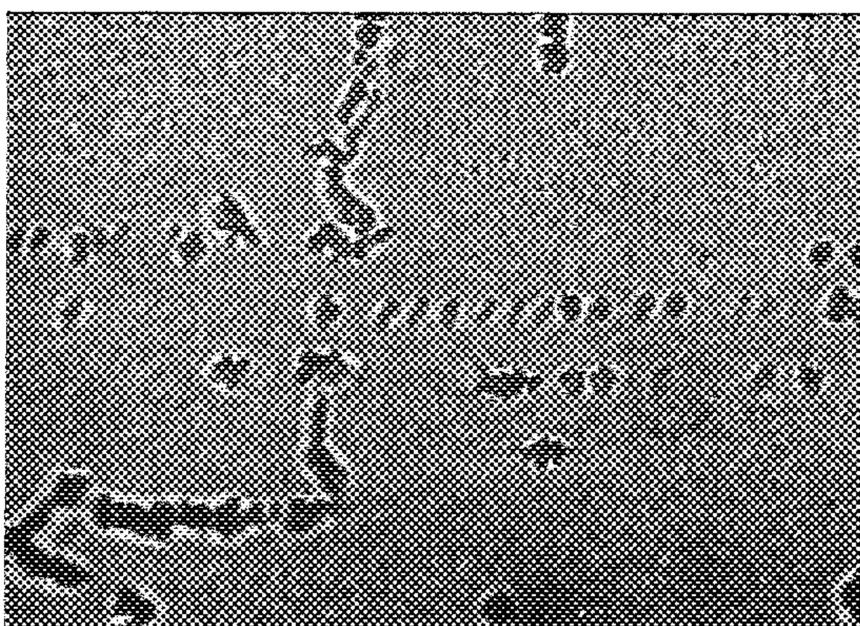
Fig. 4.

Fig. 3. — Enroulements hélicoïdaux (G × 1125).
Fig. 4. — Empilements d'anneaux (G × 1125).

L'attaque électrolytique permet de déceler en fond clair des figures analogues à celles détectées en fond noir (*fig.* 5 et 6). Des arrangements semblables de précipités ont été mis en évidence dans de nombreux composés ioniques préalablement soumis à des traitements de recuit. Dès 1953 Hedges et Mitchell ([3]) ont montré des arrangements linéaires de fines particules d'argent dans des cristaux de bromure d'argent. Des alignements hélicoïdaux ont été décelés dans la fluorine par Bontinck et Amelinckx ([4]).

Notons que ce composé est isomorphe du bioxyde d'uranium. D'autres observations similaires ont été faites sur les composés suivants : Ag Cl (5), Na Cl (6) à (8), Cs Br (9).

L'effet de décoration des arrangements de dislocations observé dans les frittés de bioxyde d'uranium recuits à haute température, peut être attribué à la présence d'impuretés dans la matrice ou encore à la précipitation de phases secondaires, $U_4O_9$ par exemple, au cours du refroidissement rapide des pastilles portées à 1 900° C.



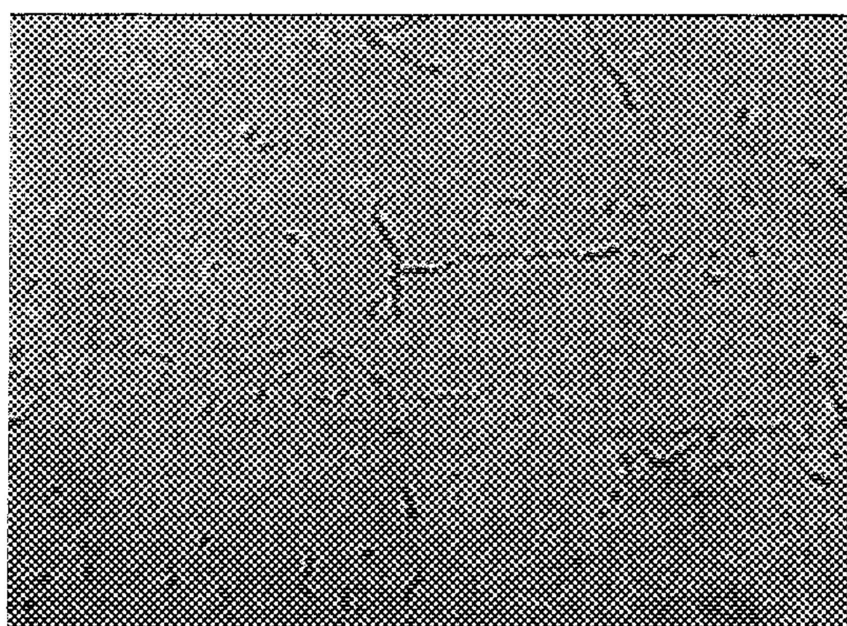


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 5. — Enroulements hélicoïdaux (G × 1250).
Fig. 6. — Figures de précipitations (G × 1250).

C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude des conditions de décoration des dislocations, de l'identification des particules opaques et des relations d'orientation cristallographique que les alignements de dislocations peuvent présenter avec le bioxyde d'uranium.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) A. Bel, B. François, R. Delmas et R. Caillat, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1045.
(2) A. Portnoff et H. Frisby, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1486.
(3) J. M. Hedges et J. W. Mitchell, *Phil. Mag.*, (7) 44, 1953, p. 223.
(4) W. Bontinck et S. Amelinckx, *Phil. Mag.*, (8) 2, 1957, p. 94.
(5) J. M. Mitchell, *Report of the international Conference on dislocations*, Lake Placid, 1956, p. 69, publié par John Wiley Sons, New York, 1957.
(6) S. Amelinckx, *Report of the international Conference on dislocations*, Lake Placid, 1956, p. 3, publié par John Wiley Sons, New York, 1957.
(7) S. Amelinckx, *Acta Met.*, 6, 1958, p. 34.
( ) D. J. Barber, H. B. Harvey et J. W. Mitchell, *Phil. Mag.* (8) 2, 1957, p. 704.
(9) S. Amelinckx, *Phil. Mag.*, (8) 3, 1958, p. 307.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Dosage par rayons X d'une phase possédant une orientation préférentielle.* Note (*) de MM. PAUL BASTIEN et RENÉ MARGERAND, présentée par M. Albert Portevin.

La détermination correcte du pourcentage d'une phase dans un alliage dont la structure possède une orientation préférentielle est difficile; nous avons mis au point une méthode précise de dosage d'une phase par rayons X dans un alliage à deux phases, doué d'une texture de révolution; le cas de la phase α d'écrouissage d'un acier austénitique instable est particulièrement traité.

Lorsqu'un alliage a une texture d'orientation, le dosage d'une phase par les rayons X nécessite habituellement l'intégration de l'intensité tout le long d'un anneau de diffraction d'un diagramme de Debye et Scherrer. Ceci est malaisé, car il est difficile d'obtenir correctement l'anneau complet. De plus, même si la longueur d'onde utilisée est faible, il existe toujours sur la sphère des pôles une zone inexplorée correspondant à une calotte sphérique contenue dans le cône ayant pour demi-angle au sommet, l'angle de Bragg (*fig.* 1).

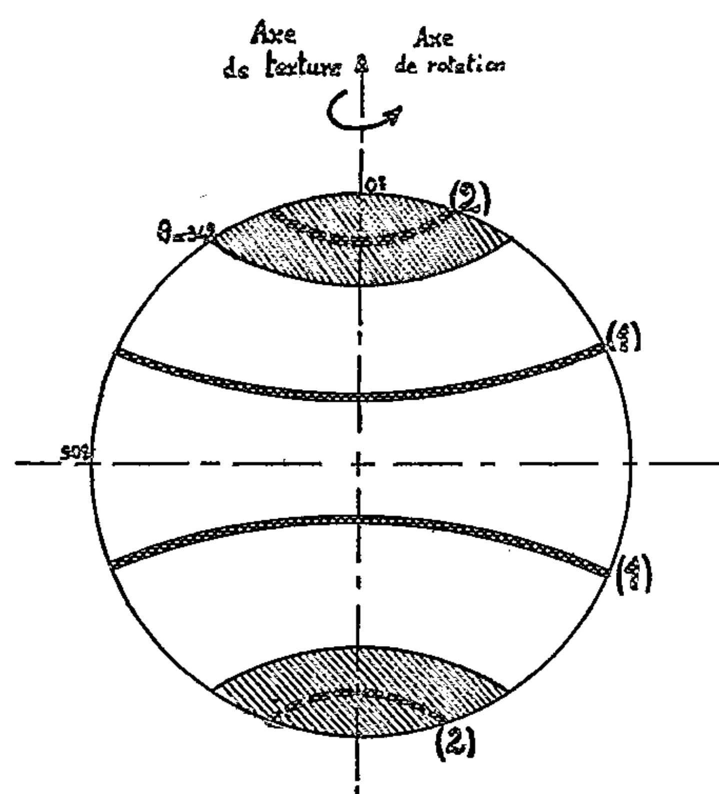



Fig. 1.

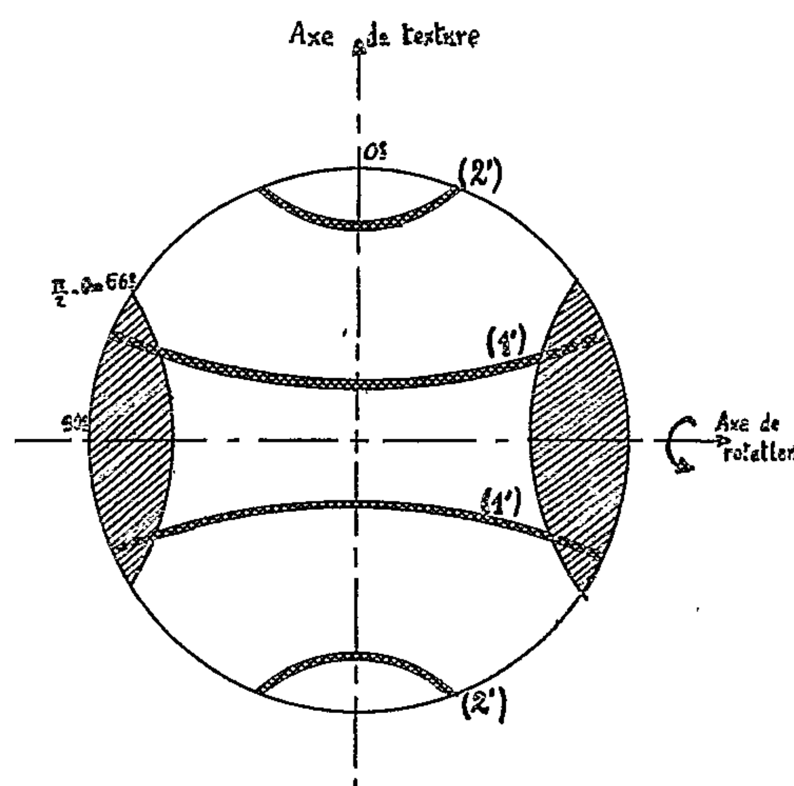



Fig. 2.

Fig. 1. — Exploration de la sphère des pôles.
Les axes de texture et de rotation sont parallèles.
Fig. 2. — Exploration de la sphère des pôles.
L'axe de rotation est perpendiculaire à l'axe de texture.

Dans le cas d'une texture de révolution, nous avons pensé qu'il était commode d'utiliser la méthode originale suivante : l'échantillon en forme d'aiguille est prélevé perpendiculairement à l'axe de texture, suivant un rayon et c'est autour de cet axe que nous le faisons tourner; de cette manière, compte tenu de la symétrie de révolution, la figure de pôles est complète et les zones inexplorées n'ont aucune importance; on voit sur la figure 2 qu'il existe au moins un méridien entier le long duquel l'intensité

est complètement connue. L'intensité intégrée tout le long d'un méridien est proportionnelle à la quantité de phase à doser. Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'enregistrer directement sur un même cliché fixe, la somme des intensités tout le long d'un méridien de la sphère des pôles. Ceci est possible, en effet, à condition de considérer qu'un parallèle de la sphère des pôles correspondant à un angle de colatitude $\alpha$, a une longueur égale à $2\pi R \sin\alpha$ (R étant le rayon de la sphère), par suite les intensités mesurées le long d'un méridien doivent être multipliées par $\sin\alpha$ (*fig.* 3).

Pour réaliser cette condition, il suffit que le temps de pose varie avec la position de l'échantillon, comme $1/\sin\alpha$; la position initiale de l'axe de texture fait avec le faisceau incident un angle $\beta = (\pi/2) - \theta$ et l'angle $\alpha$

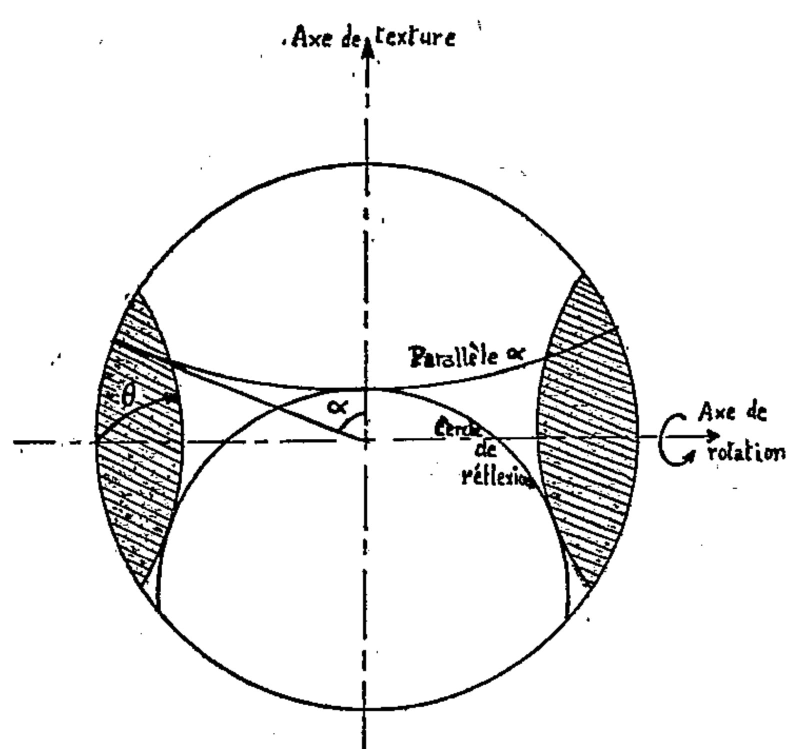



Fig. 3.

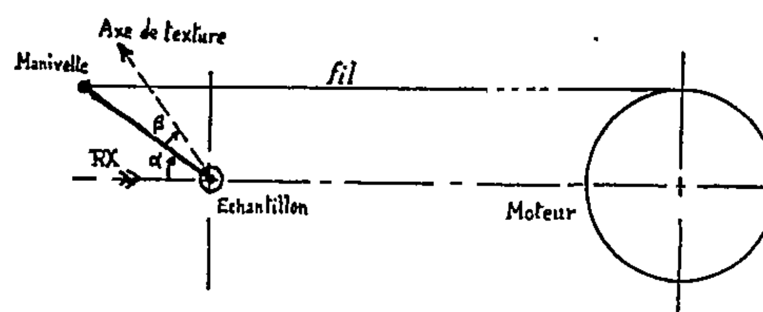



Fig. 4.

Fig. 3. — Relation entre un parallèle et le cercle de réflexion correspondant.
Fig. 4. — Schéma du montage.

est à chaque instant l'angle de l'axe de texture avec sa position initiale. Le mouvement peut donc être réalisé par une simple manivelle entraînée par un fil se déplaçant à vitesse linéaire constante (*fig.* 4). Les seules difficultés sont que :

*a.* d'une part, pour $\alpha = 0$, la vitesse angulaire de la manivelle $1/\sin\alpha$ est infinie, il suffit d'ailleurs de décaler légèrement la position initiale de cette manivelle pour éviter cet inconvénient, tout en commettant une erreur, négligeable d'après nos essais;

*b.* d'autre part, au cours du mouvement, le fil ne reste pas parallèle à lui-même; il suffit alors de prendre un fil assez long pour éliminer pratiquement cette dernière cause d'erreur.

Nous avons appliqué cette méthode au dosage de la phase $\alpha$ d'écrouissage dans un acier austénitique instable, déformé par étirage ou tréfilage à la température ambiante. Nous avons déterminé à l'aide d'un microdensitomètre à cellule photoélectrique, les intensités des anneaux $(111)\gamma$ et

(110)$\alpha$ en leur équateur. Les angles de Bragg sont respectivement : 33° 29′ et 34° 12′ pour la longueur d'onde $\lambda_{K_\alpha}$ du chrome, ce qui donne, sur une chambre cylindrique coaxiale au faisceau incident et de diamètre 76 mm, deux anneaux distants de 1 mm environ. Il n'y a donc pas de correction à faire due à l'intervention de l'angle $\theta$, sauf pour le coefficient d'absorption qui varie légèrement; de plus, la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ est sans diffusion ([1]) et les plans (111)$\gamma$ et (110)$\alpha$ qui se correspondent dans la transformation ([2]), possèdent le même nombre d'atomes disposés d'une manière semblable, et les facteurs de diffusion atomiques seront les mêmes; il suffit, par conséquent, de tenir compte des volumes des mailles, ainsi que des facteurs de structure et de multiplicité différents de ces plans, résultant du changement de système cristallin.

Nous avons pu vérifier nos résultats par des mesures d'intensité d'aimantation à saturation ([3]), la phase $\alpha$ étant ferromagnétique et la phase $\gamma$ au contraire ne l'étant pas. Les pourcentages de phase $\alpha$ détectés par ces deux méthodes donnent des résultats remarquablement comparables (tableau I) :

TABLEAU I.

| | Pourcentage de phase $\alpha$. | | |
|---|---|---|---|
| Échantillons. | Mesures magnétiques. | Rayons X. | Écarts. |
| 1.......... | 5,4 % | 4,9 % | 10 % |
| 2.......... | 12,5 | 14 | 10 |
| 3.......... | 26 | 28 | 7 |
| 8.......... | 69 | 67 | 3 |

L'écart entre les deux séries de mesures ne dépasse pas 10 %, même pour les faibles concentrations en phase $\alpha$, alors que le noircissement du film n'est plus exactement proportionnel à l'intensité du rayonnement reçu; entre 30 et 70 %, la précision est de l'ordre des meilleures mesures quantitatives de spectrographie X ([4]).

Notre méthode par rayons X permet le dosage sur des volumes de l'ordre de 0,25 à 1 mm³, ce qui correspond à des déterminations quasi ponctuelles et donne par conséquent la possibilité de mettre en évidence de proche en proche l'hétérogénéité de répartition de la phase orientée.

C'est ce qui a été fait par nous sur des éprouvettes de compression fortement déformées d'austénite instable, ce qui nous a permis de déterminer le pourcentage de phase $\alpha$ formée en fonction du taux de compression.

(*) Séance du 22 février 1960.

([1]) P. BASTIEN et J. DEDIEU, *J. Iron and Steel Inst.*, 183, 1956, p. 258.

([2]) P. BASTIEN et R. MARGERAND, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2480.

([3]) A. SULMONT, J. DEDIEU et P. BASTIEN, *Revue Métallurgie*, 54, 1957, p. 897.

([4]) A. GUINIER, *Théorie et Techn. Radiocrist.*, 1956, p. 368.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Recherche des halogénures métalliques possédant une activité catalytique en solution aqueuse.* Note de M. **Robert Jenny**, présentée par M. Paul Pascal.

La recherche de chlorures métalliques possédant une activité catalytique en solution aqueuse a été poursuivie. $SbCl_3$, $SbCl_5$, $BiCl_3$, $TiCl_4$ et des bromures, en particulier $FeBr_2$, se sont montrés efficaces. Par contre, les solutions aqueuses de $AlCl_3$ sont inactives.

Dans des publications précédentes [1], il a été montré que le chlorure de zinc, le chlorure de fer et le chlorure stannique possédaient une activité plus grande en milieu aqueux qu'en milieu anhydre pour catalyser l'alcoylation des noyaux aromatiques. Le chlorure stanneux s'est également révélé comme un catalyseur en milieu aqueux, tandis qu'en milieu anhydre, il est inactif.

Ceci nous a incité à rechercher, d'une manière systématique, parmi les halogénures métalliques les plus courants, même parmi ceux qui ne sont pas connus comme catalyseurs, ceux qui présentent en solution aqueuse une activité catalytique.

Comme réactions de référence, nous avons utilisé la réaction à 50° du chlorure de benzyle, soit avec le phénol, soit avec le benzène. A cette température, et en employant le double d'aromatique que de chlorure de benzyle, on n'observe aucun dégagement d'acide chlorhydrique en l'absence de catalyseur ou en présence uniquement d'acide chlorhydrique concentré. La deuxième de ces réactions, c'est-à-dire la formation de diphénylméthane, se fait plus difficilement que la première, c'est-à-dire qu'elle nécessite des solutions catalytiques plus actives.

L'activité catalytique d'un halogénure métallique a été mesurée par l'intensité du dégagement d'acide chlorhydrique à pression constante, quand les réactions-tests étaient effectuées en présence d'une solution aqueuse saturée en halogénure métallique et en acide chlorhydrique, d'un volume identique à celui de la phase organique.

Les chlorures métalliques suivants n'ont donné lieu à aucun dégagement d'acide chlorhydrique pour les deux réactions : NaCl, KCl, $NH_4Cl$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $CuCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$, $MnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $FeCl_2$, $CrCl_3$, $AlCl_3$.

$FeCl_3$, $SnCl_4$ et $SbCl_5$ se sont révélés les chlorures les plus efficaces et ont provoqué des dégagements de HCl très rapides pour les deux réactions. $ZnCl_2$ et $BiCl_3$ sont un peu moins actifs, mais catalysent encore bien les réactions choisies. Les catalyseurs les plus faibles sont : $SbCl_3$, $SnCl_2$ et $TiCl_4$, leur activité décroissant dans cet ordre.

Les bromures $ZnBr_2$ et $FeBr_3$, en solution chlorhydrique ou brom-

hydrique donnent des résultats sensiblement équivalents à ceux des chlorures correspondants. Le bromure ferreux $FeBr_2$ est un bon catalyseur de la réaction du phénol et du chlorure de benzyle, tandis que le chlorure $FeCl_2$ est inactif dans ce cas.

L'activité catalytique augmente avec la concentration en catalyseur et, à concentrations égales, cette activité dépend de la nature de l'halogénure métallique, c'est-à-dire que chaque halogénure possède une activité spécifique.

L'absence d'efficacité catalytique peut être attribuée soit à une absence d'activité spécifique, soit à une solubilité insuffisante. Le premier cas est illustré, par exemple, par $CaCl_2$, sel très soluble mais inactif, et le deuxième cas par $AlCl_3$, qui est en milieu anhydre l'un des plus actifs et le plus employé des chlorures métalliques, mais est inactif en milieu aqueux, du fait de sa faible solubilité, particulièrement en milieu chlorhydrique.

Pour vérifier que le dégagement gazeux observé correspond effectivement à la formation de dérivés alcoylés et pour comparer l'efficacité des catalyseurs en milieu aqueux à celle en milieu anhydre, les produits formés ont été isolés dans le cas de l'utilisation de $SbCl_5$, $SbCl_3$, $BiCl_3$ et $TiCl_4$, ces chlorures n'ayant pas été décrits dans les précédentes publications.

Le benzène et le chlorure de benzyle, en présence de $SbCl_5/5H_2O$ sont transformés après 30 mn à 50° en 23 % de diphénylméthane et 22 % de produits à point d'ébullition plus élevé.

Avec $SbCl_5$ anhydre, Petrova [2] a obtenu 9 % de diphénylméthane dans cette réaction.

Le phénol et le chlorure de benzyle, en présence de $SbCl_3/4H_2O$ pendant 30 mn à 50°, conduisent à 50 % de monobenzylphénols et 20 % de dibenzylphénols. Les monobenzylphénols sont complètement solubles dans la soude à 5 % et la recristallisation dans le cyclohexane fournit le parabenzylphénol de F 84°. Ceci est en contradiction avec certains brevets [3] qui utilisent $SbCl_3$ fondu et qui indiquent que l'emploi de $SbCl_3$ conduit aux éthers phénoliques.

En présence de $BiCl_3/2H_2O$, après 1 h 30 mn à 50°, le benzène et le chlorure de benzyle conduisent à 47 % de diphénylméthane et 25 % de dérivés supérieurs. La seule utilisation précédente du $BiCl_3$ semble être celle qui conduit à 14 % de diphénylméthane à partir de benzène et d'acétate de benzyle [4].

La réaction du phénol avec le chlorure de benzyle en présence de $TiCl_4/6H_2O$, pendant 2 h à 50°, fournit 46 % de monobenzylphénols, solubles dans la soude à 5 % et 22 % de dibenzylphénols. La condensation du benzène avec le chlorure de benzyle n'a pas lieu en présence de $TiCl_4$.

Celui-ci est le moins soluble des chlorures catalytiques en milieu aqueux, ce qui peut expliquer qu'il en est le moins actif et donne des résultats

nettement moins bons qu'en milieu anhydre dans lequel il a montré une bonne activité dans un certain nombre de cas (5).

(1) R. Jenny, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3477; 248, 1959, p. 3555.
(2) A. M. Petrova, *J. Gén. Chem. U. R. S. S.*, 24, 1954, p. 491-493.
(3) Brevets américains n° 2.490.444-C. A. 44-6111; n° 2.510.937-C. A. 44-7056 *h*.
(4) B. V. Tronov et A. M. Petrova, *J. Gén. Chem.*, 23, 1953, p. 1019; *C. A.*, 48, 8184 *a*.
(5) N. M. Cullinane et D. H. Leyshon, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2942-2947; R. Pajeau, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 935.

(*Institut français du Pétrole, Rueil-Malmaison.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation des bromures basiques de magnésium en milieu alcoolique.* Note de M[mes] **Léone Walter Lévy** et **Yolande Thommeret Bianco**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude a été conduite d'une manière analogue à celle de la formation des chlorures (1), limitée toutefois à l'action de la magnésie sur les solutions alcooliques de bromure hexahydraté. Les concentrations salines ont varié de 0,2 à 2,4 mol/l, de solution. Les quantités de magnésie anhydre mises en œuvre ont été de l'ordre de 5 g/l et la durée des essais de 10 mois à 25°, 1 mois à 50°, 24 h à 75, 100, 125 et 150°. En outre de quelques composés déjà trouvés par voie aqueuse (2), l'examen aux rayons X a permis de déceler trois phases qui seront désignées par leurs spectres : $Br_a$, $Br_b$, $Br_{7,3}$.

*Dans les solutions méthyliques* la phase $Br_a$, mélangée de magnésie anhydre, apparaît pour les teneurs les plus faibles en bromure (0,2 mol/l) à toutes les températures. Elle fait place à $Br_b$ et MgO dans les solutions titrant de 1,1 à 2,4 mol/l de 25 à 100°, à $Br_{7,3}$ et MgO à partir des concentrations 1,1 à 125° et 0,9 à 150°.

*En milieu éthylique*, de 25 à 125° les phases $Br_b$ et MgO se forment dans les solutions les moins concentrées, sauf à 150°, où $Br_{7,3}$ prend naissance en mélange avec la magnésie. A partir de 0,4 mol/l et pour toutes les températures, $Br_{7,3}$ se retrouve jusqu'à la teneur de 1,7 mol/l où apparaissent $MgBr_2$, 3 $Mg(OH)_2$, 8 $H_2O$ à 25° et le composé $Br_x$ au-dessus de 100°.

*Dans les solutions isobutyliques*, la phase $Br_a$ a disparu, le mélange $Br_b$ et MgO aussi, sauf dans les solutions titrant 0,2 mol/l à 75 et 100° et on obtient les composés formés par voie aqueuse, généralement aux mêmes températures, à des concentrations plus faibles.

En effet, à 25 et 50°, on trouve dans les solutions les moins riches en bromure $Br_{7,3}$ mélangé de MgO et $MgBr_2$, 3 $Mg(OH)_2$, 8 $H_2O$ à partir de la concentration 0,6 mol/l au lieu de 2,5 par voie aqueuse.

A 75 et 100°, $Br_{7,3}$ fait place au composé stable $MgBr_2$, 9 $Mg(OH)_2$, 5 $H_2O$ pour une teneur en sel de 0,7 mol/l au lieu de 2 en milieu aqueux et à $Br_x$ pour 1,1 mol/l au lieu de 6,7 (3).

Il ne se forme que $Br_x$ à toutes les concentrations si les précipités ont été obtenus dans les solutions maintenues à leurs températures d'ébullition (108 à 115°).

A 125 et 150° $Br_x$ se transforme en $MgBr_2$, 2 $Mg(OH)_2$, 4 $H_2O$ dans les solutions les plus concentrées (à partir de 1,4 mol/l au lieu de 5,0).

Abstraction faite du spectre de MgO, les raies de $Br_a$ et $Br_b$ sont peu nombreuses, mais leurs positions restent fixes d'une préparation à l'autre. Il ne semble pas qu'il s'agisse de solutions solides.

Les distances réticulaires et les intensités correspondantes relatives à ces spectres sont les suivantes :

$Br_a$ : FF 7,72, f 3,84, ff 2,70, F 2,65, fff 2,46, ff 2,43, F 2,34, m 1,98, f 1,75, f 1,66, F 1,57, m 1,54, fff 1,48, ff 1,45, f 1,35, f 1,30, ff 1,23.

$Br_b$ : F 8,25, F 4,11, ff 2,75, f 2,71, fff 2,32, ff 2,29, fff 2,21, fff 2,16, m 1,56, fff 1,54.

L'analogie des diagrammes $Br_a$, $Br_b$ et *a*, *b*, ceux des chlorures correspondants est évidente, les raies principales se retrouvent, la première est déplacée dans le sens d'une plus grande maille cristalline pour $Br_a$ et $Br_b$. Il n'a pas été possible de caractériser par leur composition chimique les phases $Br_a$ et $Br_b$ toujours mélangées de magnésie. Quand celle-ci se trouve en moindre excès, le rapport stœchiométrique $Br_2$ à Mg relatif à $Br_a$ (0,06) est du même ordre de grandeur que celui de la phase correspondante des chlorures (0,05). Il est moins élevé pour $Br_b$ (0,08) que pour *b* (0,125), ce qui s'explique par le fait que les raies de MgO très accentuées dans le diagramme du bromure avaient à peu près disparu dans celui du chlorure.

Les distances réticulaires du sel $Br_{7,3}$ et les intensités correspondantes sont les suivantes :

F 8,38, fff 7,63, ff 7,23, fff 6,57, ff 5,44, fff 5,25, f 5,10, fff 4,78, FF 4,19, f 4,14, fff 4,07, f 3,99, ff 3,94, f 3,82, fff 3,77, ff 3,66, ff 3,63, fff 3,46, ff 3,35, f 3,25, ff 3,21, fff 3,16, ff 3,11, fff 3,05, fff 3,00, ff 2,89, fff 2,87, m 2,80, fff 2,76, F 2,71, fff 2,66, ff 2,64, ff 2,58, fff 2,56, fff 2,55, fff 2,51, fff 2,48, ff 2,46, f 2,38, fff 2,37, m 2,32, m 2,30, fff 2,26, ff 2,21, fff 2,18, ff 2,16, fff 2,13, fff 2,10, fff 2,08, fff 2,05, fff 1,99, fff 1,91, fff 1,88, ff 1,83, fff 1,82, fff 1,79, fff 1,76, fff 1,68, fff 1,65, m 1,57, f 1,56, fff 1,52, fff 1,48, fff 1,45, fff 1,40, fff 1,29.

Les équidistances relatives aux plus fortes intensités se retrouvent avec un léger décalage dans $Br_{7,3}$, $Br_b$ et $Br_a$, soit respectivement : 8,38, 8,25 et 7,72; 4,19, 4,11 et 3,84; 2,71, 2,71 et 2,65; 1,57, 1,56 et 1,57. Il se pourrait que $Br_a$ et $Br_b$ soient des étapes désordonnées dans la formation du réseau de $Br_{7,3}$.

Treize préparations de $Br_{7,3}$ qui présente un large domaine d'existence dans les solutions éthyliques, ont été analysées après lavage à l'alcool et dessiccation à 75°. Les moyennes des rapports stœchiométriques $Br_2$ et $H_2O$ à Mg ont respectivement les valeurs suivantes : $0,120 \pm 0,006$ et $1,27 \pm 0,09$, les analyses relatives à 3 composés obtenus en milieu isobutylique ont conduit à des résultats analogues $0,122 \pm 0,003$, $1,28 \pm 0,03$; nous admettrons, par suite, la formule $MgBr_2$, 7 $Mg(OH)_2$, 3 $H_2O$ pour laquelle les rapports envisagés sont égaux à 0,125 et 1,25.

Parmi les équidistances de $Br_x$ déjà données, les valeurs 8,31, 4,15, 2,70 et 1,57 correspondent avec un léger déplacement aux plans les plus denses de $Br_a$, $Br_b$, $Br_{7,3}$. Les rapports analytiques varient dans les mêmes limites que pour les préparations de $Br_x$ obtenues par voie aqueuse (0,116 à 0,157 et 1,01 à 1,42).

Nous avons donc constaté des analogies au cours de l'étude de la forma-

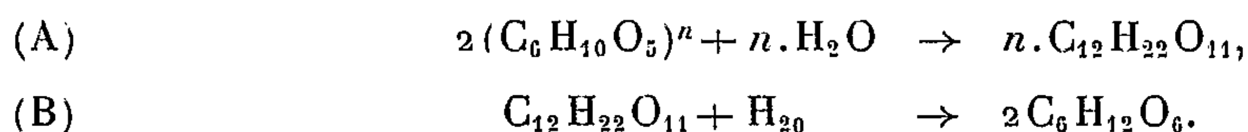
tion des bromures et des chlorures dans les solutions alcooliques : apparition des phases $X_a$ en milieu méthylique, $X_b$ en milieu méthylique et éthylique et dans les alcools éthylique et isobutylique, à des concentrations en halogénures neutres beaucoup moins élevées, des sels basiques trouvés par voie aqueuse. Deux bromures instables apparaissent toutefois qui font défaut dans les chlorures, le composé de spectre $Br_x$ et $MgBr_2$, 7 $Mg(OH)_2$, 3 $H_2O$ (4). Ce dernier complète la série des sels caractérisés par un spectre de rayons X, comportant pour une molécule d'halogénure, des nombres impairs de molécules $Mg(OH)_2$ allant de 1 à 9.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 976.
(2) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 134; 234, 1952, p. 1779; 238, 1954, p. 2242 où $Br_x$ est désigné par A.
(3) La phase instable $Br_x$ ne se forme qu'à 125° en milieu aqueux.
(4) $MgBr_2$, 7 $Mg(OH)_2$, 10 $H_2O$, formé par alcoolyse de $MgBr_2$, 5 $Mg(OH)_2$, 8 $H_2O$ garde le spectre de ce dernier.

CHIMIE ORGANIQUE. — *De l'action de l'acide sulfurique à 72 % sur les monosaccharides.* Note (*) de M. **François-A. Abadie-Maumert**, transmise par M. Marcel Delépine.

En vue de tenter de déterminer l'origine de la destruction d'une partie des hydrates de carbone au cours de l'hydrolyse acide totale d'une matière cellulosique, une série de monosaccharides, seuls ou en mélange, ont été traité par l'acide sulfurique concentré, puis dilué. Il se révèle que l'acide n'a pratiquement aucune action destructrice sur les monosaccharides. La condensation réversible des monosaccharides par l'acide concentré suit une cinétique qui paraît très compliquée, mais montre que la destruction des hydrates de carbone du bois au cours de l'hydrolyse totale a lieu avant que le terme monosaccharide soit atteint.

L'hydrolyse acide d'une matière cellulosique correspond théoriquement à la formule



(A) $$2(C_6H_{10}O_5)^n + n.H_2O \rightarrow n.C_{12}H_{22}O_{11},$$

(B) $$C_{12}H_{22}O_{11} + H_{20} \rightarrow 2C_6H_{12}O_6.$$

Bien que la réversibilité de ces réactions soit discutée par certains auteurs, elle n'en est pas moins généralement admise.

Les acides fort concentrés semblent catalyser la condensation par laquelle les molécules de sucres, après déshydratation, se combinent pour former des disaccharides, voire même des oligosaccharides, et cette condensation semble de préférence être réalisée entre le groupe hydroxyle primaire d'une molécule et le groupe réducteur d'une autre.

Les acides fort dilués ont toujours tendance à hydrolyser les disaccharides en monosaccharides, même si la vitesse de réaction est très lente à la température ordinaire. L'excès en eau favorise la formation de monosaccharides, tandis qu'une concentration élevée en sucres favorise la formation de polysaccharides.

Afin de tenter d'apporter quelques éclaircissements au mécanisme de l'action de l'acide sulfurique concentré sur les monosaccharides, différents sucres seuls ou en mélange ont été traités avec de l'acide sulfurique à 72 % à la température ordinaire, à raison de 1 g de sucre pour 9 ml d'acide. Après le traitement, le mélange sucre-acide a été dilué 30 fois avec de l'eau distillée et la quantité de sucre restant déterminée par la méthode de Luff et calculée en glucose pour simplifier les calculs, bien que dans le cas du xylose, par exemple, ce ne soit pas exact.

Les résultats sont indiqués dans le tableau I.

La quantité de produits réducteurs calculés en glucose diminue sensiblement dans tous les cas. La diminution varie selon le monosaccharide considéré ou le mélange. Il semble qu'on soit en présence de réactions complexes faites d'une succession de condensations et de dépolymérisations par hydrolyse, au moins lorsqu'un monosaccharide est traité seul par l'acide. En effet, pour les trois sucres étudiés, la diminution de la

TABLEAU I.

*Quantités de produits réducteurs calculés comme glucose après traitement de différents monosaccharides par l'acide sulfurique à* 72 % (en pour-cent des monosaccharides originaux).

| Composition du mélange de monosaccharides. | Durée du traitement en heures. 1. | 2. | 3. | 5. | 18. |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 % glucose | 68,1 | 53,4 | 53,4 | 59,9 | 63,3 |
| 100 % mannose | 43,0 | 29,9 | 22,1 | 26,1 | 42,5 |
| 100 % xylose | 47,0 | 14,4 | 26,6 | 28,5 | 31,1 |
| 50 % glucose, 50 % mannose | 95,8 | 94,5 | 80,8 | 80,8 | 72,8 |
| 50 % glucose, 50 % xylose | 78,2 | 71,3 | 71,3 | 70,0 | 52,4 |
| 50 % mannose, 50 % xylose | 79,6 | 78,3 | 76,8 | 75,6 | 75,6 |
| 33,3 % glucose, 33,3 % mannose, 33,3 % xylose | 66,3 | 58,9 | 55,3 | 53,5 | 43,4 |
| 33,3 % glucose, 33,3 % mannose, 33,3 % xylose (après dilution et ébullition) | 96,4 | 97,5 | 97,5 | 98,6 | 101,1 |

quantité de produits réducteurs est minimale entre 2 et 3 h et elle augmente ensuite sensiblement, ce qui confirme la théorie de réversibilité.

Le glucose semble le moins affecté par l'acide et le mannose et le xylose semblent l'être à peu près de la même façon. Les mélanges binaires sont moins affectés par l'acide spécialement lorsqu'ils contiennent du glucose. Sauf pour le mélange glucose-xylose traité 18 h, les mélanges binaires sont toujours plus affectés qu'un sucre seul quel qu'il soit. Les variations de la quantité de produits réducteurs demeurent assez irrégulières, sans toutefois avoir tendance à une augmentation pour les traitements prolongés, contrairement à ce qui a été observé lorsqu'il n'y a qu'un seul sucre.

Les variations pour le mélange contenant les trois sucres sont les plus régulières. Jusqu'à 3 h de traitement, les quantités de produits réducteurs sont supérieures à celles obtenues pour un seul sucre, mais toujours inférieures à celles des mélanges binaires. Après 5 h, elles sont inférieures à celles du glucose mais toujours supérieures à celles du mannose et du xylose.

Il semble que les sucres en mélange ont une action inhibitrice vis-à-vis de la disparition des groupes réducteurs.

Afin de vérifier s'il s'agit bien d'une réaction d'équilibre et pas seulement d'une destruction plus ou moins rapide des sucres, le mélange contenant les trois sucres, après traitement par l'acide concentré et dilution, a été porté à l'ébullition durant 6 h et la quantité de produits réducteurs, calculés en glucose, déterminée. Les résultats figurent également dans le tableau I. Ces résultats confirment la théorie de la réaction d'équilibre, et montrent que les sucres ne sont pratiquement pas détruits ni par l'acide sulfurique à 72 % à froid, ni par l'acide dilué à l'ébullition.

Par contre, ils n'expliquent pas la destruction des hydrates de carbone durant l'hydrolyse totale du bois, qui peut atteindre 10 % des hydrates de carbone pour le bouleau, par exemple. Au cours d'autres essais [1], il a été trouvé qu'il n'est presque pas formé de produits réducteurs par la

seule action de l'acide concentré sur le bois. Par hydrolyse du bois de peuplier avec l'acide sulfurique à 95 %, il a été obtenu un maximum de 3,9 % de produits réducteurs (calculés en glucose pour-cent de bois original). Après dilution et ébullition durant 30 mn, la quantité de produits réducteurs était de 43 %. La quantité de monosaccharides présents est donc minimale.

Comme ni l'acide sulfurique à 72 % à la température ordinaire, ni l'acide sulfurique dilué à l'ébullition ne semblent avoir d'influence sur les monosaccharides, il en résulte que la destruction non réversible des hydrates de carbone au cours de l'hydrolyse totale du bois a lieu uniquement au cours de la phase avec l'acide concentré (formule A) et sur des produits intermédiaires entre la cellulose ou les hémicelluloses et les monosaccharides.

(*) Séance du 22 février 1960.

(1) F. A. Abadie, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 409.

*(Institut Norvégien de Recherches Papetières, Oslo.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'acide pyruvique avec des aldéhydes aliphatiques.* Note de MM. **Paul Cordier**, **Jean Schreiber** et **Camille G. Wermuth**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'association équimoléculaire d'aldéhydes gras et d'acide pyruvique peut conduire, selon les conditions de réaction, soit à des α-céto γ-alcoyl γ-butyrolactones ou à des acides alcoylidène-pyruviques, soit à des hydroxy-2 méthyl-2 alcoyl-3 *n*-butanaloïques.

Dans le but de préparer les acides alcoylidène-pyruviques,



$$R-CH=CH-CO-CO_2H,$$

nous avons voulu étendre aux aldéhydes gras la réaction de crotonisation bien connue en série aromatique :



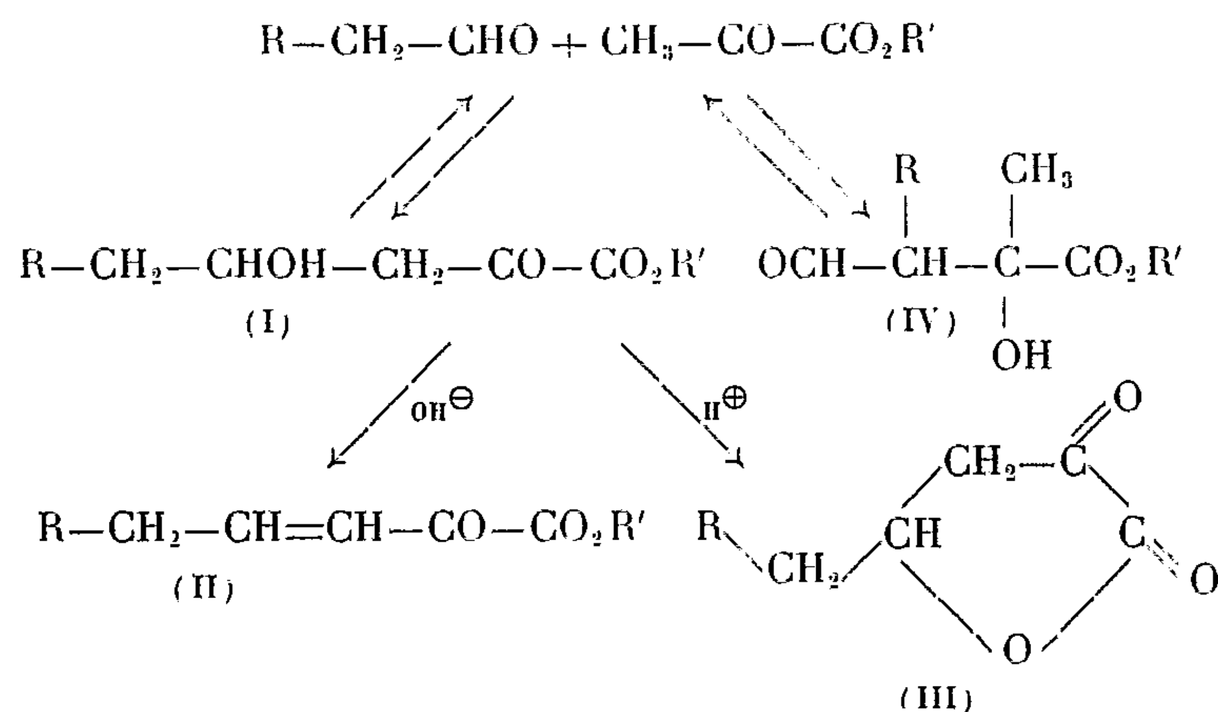
$$Ar-CHO + CH_3-CO-CO_2H \rightarrow Ar-CH=CH-CO-CO_2H + H_2O.$$

Quelques essais dans ce sens avaient déjà été effectués par I. Smedley et E. Lubrzynska (1), puis par T. Yamanishi et Y. Obata (2), mais ces auteurs ou n'ont pas isolé les acides formés (1), ou ne les ont pratiquement pas décrits (2).

En reprenant ce travail, avec des aldéhydes aliphatiques non substitués en α, nous avons pu observer que ces composés pouvaient s'unir équimoléculairement avec l'acide α-cétonique selon deux modes de réaction :

1. Le milieu réactionnel est très polaire, l'acide pyruvique est libre ou salifié.

Dans ces conditions nous constatons qu'il y a addition du groupement méthylénique de l'acide pyruvique sur le groupement carbonyle de l'aldéhyde. La chaîne synthétisée est linéaire.




Il apparaît que dans un premier stade il se forme les acides-cétols (I, R' = H). En milieu acide ces derniers se cyclisent en α-cétobutyro-

lactones (III); en milieu basique, ils se déshydratent en α-cétoacides β.γ-éthyléniques (II, R' = H).

Il est à noter que l'orientation de la cétolisation dans cette voie exige des conditions assez drastiques, favorisant les réactions parasites de di- et trimérisation des aldéhydes gras.

2. Le milieu réactionnel est peu polaire, anhydre, l'acide pyruvique est sous forme d'ester éthylique.

Nous constatons alors une réactivité inversée, en effet le groupement méthylénique de l'aldéhyde se fixe au niveau du groupement carbonyle de l'ester pyruvique. Il se forme les hydroxy-2 méthyl-2 alcoyl-3 *n*-butanaloates d'éthyle (IV, R' = $C_2H_5$), composés dont la chaîne carbonée est ramifiée.

Un comportement analogue avait déjà été signalé par l'un de nous, en collaboration avec P. Goustille ([3]), ([4]), à propos de la condensation de l'acide phénylpyruvique avec la cyclohexanone en milieu alcalin et en milieu acide.

Dans cette première Note nous décrivons la préparation et quelques propriétés des dérivés ramifiés (IV).

Le comportement chimique de ces corps, la justification de leur structure, de même que l'étude des dérivés linéaires (I), (II) et (III), feront l'objet de publications ultérieures.

Partie expérimentale. — *a. Préparation des hydroxy-2 méthyl-2 alcoyl-3 n-butanaloates d'éthyle* (IV, R' = $C_2H_5$). — Au mélange, agité et refroidi dans de la glace, de 1 mole de pyruvate d'éthyle et de 1,2 mole d'aldéhyde aliphatique fraîchement rectifié, ajouter, par petites fractions, 0,1 mole de diéthylamine anhydre, diluée dans un volume double d'alcool absolu. Abandonner le mélange pendant 20 h au réfrigérateur ($t = +4°$).

Après ce temps, diluer dans un volume double d'éther, laver la solution éthérée successivement avec une solution de ClH à 10 %, une solution de $CO_3KH$ à 10 %, puis deux fois à l'eau distillée. Sécher la couche éthérée sur $SO_4Mg$, distiller l'éther.

Le résidu est ensuite soigneusement rectifié sous vide. On obtient des liquides huileux, presque incolores, à odeur à la fois aldéhydique et rance. En milieu alcalin ces esters se coupent en régénérant l'aldéhyde et de l'acide pyruvique.

Rendements, principales constantes et résultats d'analyse :

| R. | M. | Rdt (%). | É/(mm Hg) (°C). | $d_4^{20}$. | $n_D^{20}$. | C % calculé. | C % trouvé. | H % calculé. | H % trouvé. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_5$...... | 174 | 45 | 60/0,08 | 1,075 | 1,4380 | 55,2 | 56,1 | 8,05 | 8,30 |
| $n$-$C_3H_7$.... | 188 | 48 | 64/0,05 | 1,055 | 1,4390 | 57,4 | 58,8 | 8,50 | 8,80 |
| $n$-$C_4H_9$.... | 202 | 37 | 73/0,06 | 1,030 | 1,4405 | 59,4 | 59,7 | 8,90 | 8,90 |
| $n$-$C_5H_{11}$... | 216 | 57 | 80/0,05 | 1,015 | 1,4415 | 61,1 | 61,5 | 9,36 | 9,35 |
| $n$-$C_6H_{13}$... | 230 | 56 | 96/0,07 | 1,000 | 1,4438 | 62,5 | 62,9 | 9,56 | 9,56 |

*b. Préparation des acides libres* (IV, R′ = H). — Les esters éthyliques décrits ci-dessus ne pouvant être saponifiés par la soude sans décomposition, la technique suivante, plus douce, a été adoptée :

Agiter à la turbine pendant 2 à 3 h 0,20 mole d'ester, dilué dans 20 ml d'éther, avec une solution de 0,24 mole de $CO_3HK$ dans 160 ml d'eau. Après ce temps, rassembler par de l'éther le peu d'ester non saponifié. Acidifier la couche aqueuse et l'extraire en continu par de l'éther. Par séchage sur $SO_4Mg$, filtration, puis évaporation du solvant, on obtient l'acide-aldéhyde hydroxylé avec un rendement de l'ordre de 85 %.

Ces acides sont des liquides huileux, peu colorés, peu odorants, indistillables.

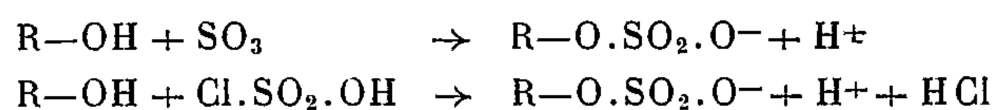
(1) I. SMEDLEY et E. LUBRZYNSKA, *Biochem. J.*, 7, 1913, p. 364.
(2) T. YAMANISHI et Y. OBATA, *J. Agr. Soc. of Japan*, 27, 1953, p. 657.
(3) P. GOUSTILLE, *Thèse Doctorat Pharmacie*, Strasbourg, 1958.
(4) P. GOUSTILLE et P. CORDIER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2150.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, 2, rue Saint-Georges, Strasbourg.*)

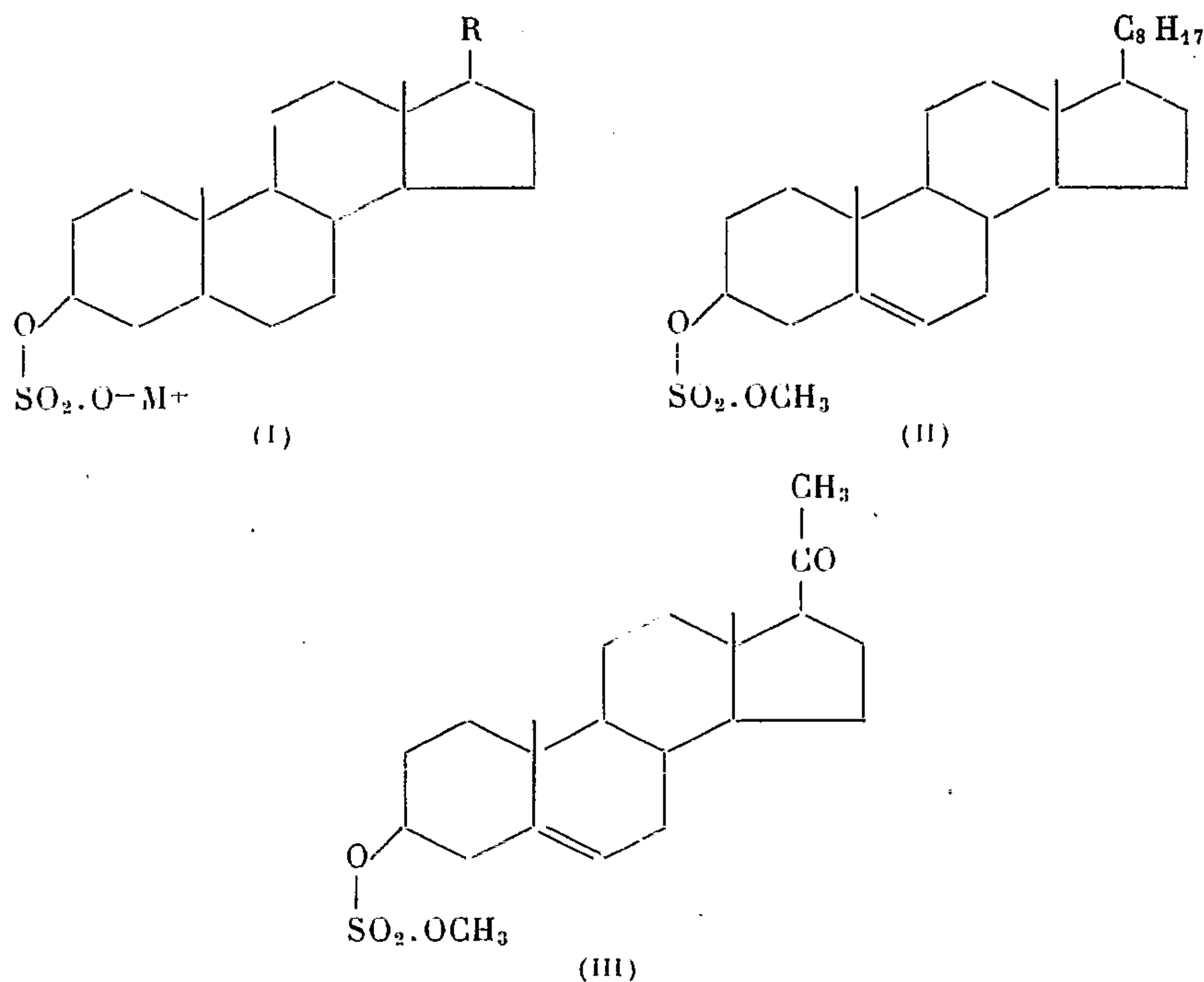
CHIMIE ORGANIQUE. — *Les sulfates de stéroïdes de la série du pregnane et leurs esters méthyliques.* Note (*) de MM. **Raymond Zelnik**, **Bernard Desfosses** et **Roméo Emiliozzi**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Description de monoesters de l'acide sulfurique et de stéroïdes du groupe de la Pregnanolone. Passage aux ester-sulfates doubles de stéroyle et de méthyle.

Les sulfates de stéroïdes (I) sont des monoesters de l'acide sulfurique et de stéroïdes alcooliques : avec les bases alcalines ou organiques, ils forment des sels solubles dans l'eau ou l'alcool. Ces monoesters s'obtiennent par action sur le stéroïde alcoolique, d'anhydride sulfurique (sous forme de complexe anhydride sulfurique-pyridine) ([1]), ([2]) ou d'acide chlorosulfonique ([3]), dans un solvant organique (chloroforme, benzène, pyridine). Le traitement du composé obtenu au moyen d'une solution alcaline ou saline du cation choisi ($Na^+$, $K^+$, $BH^+$) permet de passer au sel correspondant.



$$R{-}OH + SO_3 \rightarrow R{-}O.SO_2.O^- + H^+$$
$$R{-}OH + Cl.SO_2.OH \rightarrow R{-}O.SO_2.O^- + H^+ + HCl$$




Dans la série qui nous intéresse, les sulfates de 3β-yl 20-oxo 5α-pregnane ([4]) et de 3β-yl 20-oxo 5α-pregna 16-ène ([5]) ont été décrits sous forme de sels de *p*-toluidine ou de pipérazine. Récemment, McKenna et Norymberski ([6]) ont soumis les sels de pyridinium des sulfates de 3β-yl 5α-cholestane et de cholestéryl à l'action du diazométhane, et isolé les ester-sulfates mixtes de stéroyle et de méthyle correspondants (II).

Dans le cadre d'un ensemble de recherches sur les sulfoconjugués d'hormones stéroïdes, nous avons préparé et caractérisé les sulfates de stéroïdes alcooliques de la série du pregnane sous forme de sels de pyridinium, en appliquant la première méthode considérée (complexe $SO_3$-$C_5H_5N$ en milieu pyridinique) :

*3β-pyridinium-oxysulfonyloxy* 20-*oxo pregna 5-ène* (sulfate de 3β-yl 20-oxo pregna 5-ène et pyridinium), F 173° (7), $[\alpha]_D^{23°}$ + 23° (8) (calculé %, C 65,79; H 7,65; N 2,95; trouvé %, C 65,72; H 8,09; N 3,20).

*3β-pyridinium-oxysulfonyloxy* 20-*oxo 5α-pregnane* (sulfate de 3β-yl 20-oxo 5α-pregnane et pyridinium), F 193°, $[\alpha]_D^{24°}$ + 67° (calculé %, C 65,52; H 8,03; N 2,94; trouvé %, C 65,91; H. 8,08; N 3,02).

*3α-pyridinium-oxysulfonyloxy* 20-*oxo* *5β-pregnane* (sulfate de 3α-yl 20-oxo 5β-pregnane et pyridinium), F 170°, $[\alpha]_D^{24°}$ + 103° (trouvé %, C 65,76; H 7,97; N 3,19).

*3α-pyridinium-oxysulfonyloxy* 20-*oxo* *5α-pregnane* (sulfate de 3α-yl 20-oxo 5α-pregnane et pyridinium), F 184°, $[\alpha]_D^{24°}$ + 70° (calculé %, C 65,52; H 8,03; S 6,72; trouvé %, C 65,17; H 8,25; S 6,66).

Nous décrivons également quelques ester-sulfates doubles de stéroyle et de méthyle de la même série suivant un procédé qui nous est apparu plus simple que celui préconisé par McKenna et Norymberski, à savoir par méthylation *in situ* du sulfate acide de stéroyle : la solution chloroformique du stéroïde est additionnée à froid d'un excès d'acide chlorosulfonique puis saturée en diazométhane. Après concentration, le résidu est recristallisé du chloroforme-hexane ou chloroforme-éther pour fournir l'ester mixte avec un rendement de 50-70 %.

*3β-méthoxysulfonyloxy* 20-*oxo pregna 5-ène* (sulfate de 3β-yl 20-oxo pregna 5-ène et de méthyle) (III) F 118° (d.), $[\alpha]_D^{23°}$ + 22° (calculé %, C 64,35; H 8,34; S 7,80; trouvé %, C 64,11; H 8,26; S 7,43).

*3β-méthoxysulfonyloxy* 20-*oxo* *5α-pregnane,* F 136° (d.), $[\alpha]_D^{21°}$ + 76° (calculé %, C 64,04; H 8,79; S 7,77; trouvé %, C 64,14; H 8,80; S 7,82).

*3α-méthoxysulfonyloxy* 20-*oxo* *5β-pregnane,* F 123° (d.), $[\alpha]_D^{24°}$ + 108° (trouvé %, 64,28; H 8,84; S 7,76).

3α, 20β-*diméthoxysulfonyloxy* *5β-pregnane,* F 106° (d.) $[\alpha]_D^{21°}$ + 21° (calculé %, C 54,30; H 7,93; S 12,60; trouvé %, C 54,60; H 8,07; S 12,49).

*Pouvoirs rotatoires moléculaires.*

| 20-oxo pregnane. | $M_D$. | $M_{S.Py}$. | $M_{S.Me}$. |
|---|---|---|---|
| 3β-OH, 5-ène.............. | + 79 | +109 | + 90 |
| 3β-OH, 5α................ | +305 | +320 | +320 |
| 3α-OH, 5β................ | +350 | +492 | +445 |
| 3α-OH, 5α................ | +308 | +334 | - |
| 3β-OH, 5β................ | +289 | - | - |

$M_D$, stéroïde de base; $M_{S.Py}$, sel de pyridinium du sulfate; $M_{S.Me}$, ester-sulfate mixte de stéroyle et de méthyle.

L'examen du tableau montre que les pouvoirs rotatoires moléculaires sont exaltés vers les valeurs positives et il est possible d'admettre, en première approximation, que la contribution la plus importante semble être le fait du groupement sulfonyloxy, qu'il se présente sous forme de monoester salifié ou d'ester double de stéroyle et de méthyle.

D'autres ester-sulfates mixtes de stéroyle et de méthyle sont actuellement en cours d'étude.

(*) Séance du 22 février 1960.

(1) A. E. Sobel et P. E. Spoerri, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1259.

(2) S. Burstein et S. Lieberman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5235.

(3) S. Lieberman, L. B. Hariton et D. K. Fukushima, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1427.

(4) J. Y. F. Paterson et W. Klyne, *Biochem. J.*, 43, 1948, p. 614.

(5) W. Klyne, B. Schachter et G. F. Marrian, *Biochem. J.*, 43, 1948, p. 231.

(6) J. Mc Kenna et J. K. Norymberski, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3889.

(7) Points de fusion non corrigés, pris au microscope Kofler-Reichert.

(8) Pouvoirs rotatoires pris dans le chloroforme ($c = 1$).

(*Département de Chimie médicale, Faculté de Médecine de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et étude pharmacologique préliminaire d'amides basiques de divers acides agissant comme régulateurs de croissance des végétaux.* Note de Mme **Germaine Thuillier**, MM. **Paul Rumpf** et **Jean Thuillier**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Contrairement aux esters aminés de certains acides régulateurs de croissance des végétaux qui ont de remarquables actions sur le système nerveux central, les amides aminés de ces mêmes acides agissent de façon prépondérante sur le système nerveux périphérique : ce sont des anesthésiques locaux très puissants et faiblement toxiques.

Au cours de l'étude de certains esters basiques d'acides facteurs de croissance des végétaux, dont nous avons antérieurement décrit la synthèse et les propriétés pharmacologiques (1), (2), nous avons constaté que quelques-uns des produits préparés possédaient une très faible activité anesthésique locale. Dans le but d'exalter cette propriété, nous avons synthétisé une série de nouveaux amides basiques correspondant à ces esters (3), (4).

A. Des quantités équimoléculaires de chlorure d'acide et de diamine primaire tertiaire en solution dans l'acétate d'éthyle et le chloroforme sont mises en présence à 0°. La réaction est complétée par chauffage à 50° pendant 30 mn. Les chlorhydrates des amides basiques se séparent à l'état de masse pâteuse, cristallisant après dessiccation et lavages répétés à l'éther; on les recristallise dans l'alcool isopropylique anhydre ou l'acétone. Les rendements en produit brut sont de l'ordre de 70 % du rendement théorique.

B. L'acide est estérifié en ester méthylique, transformé en hydrazide, puis en azide [méthode utilisée par Blicke (5)]. Des quantités équimoléculaires d'azide et de diamine en solution dans l'éther anhydre sont laissées en contact à 0° pendant 6 h. L'amide basique précipite. Cette méthode a été utilisée lorsque la préparation du chlorure à partir de l'acide s'avérait difficile, comme dans le cas de l'acide β-indolylacétique (n° 10); le chlorhydrate du diéthylaminoéthylamide de cet acide étant instable, on a préparé le tartrate acide en chauffant à 50° des quantités équimoléculaires de l'amide basique et d'acide tartrique dans l'alcool isopropylique.

Les autres amides basiques préparés, obtenus directement à l'état de chlorhydrates, se présentent sous forme de cristaux blancs solubles dans l'eau froide, et plus ou moins hygroscopiques. Les composés 7 et 11 dont les chlorhydrates très hygroscopiques ne cristallisent pas ont été purifiés et analysés à l'état de bases.

Certains amides décrits ci-dessous sont des anesthésiques locaux typiques (activité puissante et bonne tolérance tissulaire).

Dans le tableau, on trouvera, en même temps que la toxicité de ces substances, les évaluations de leur pouvoir anesthésique de surface par la méthode de Régnier [6]. La toxicité de certains des produits nouvellement préparés est particulièrement faible. A titre d'exemple, le composé n° 2, presque aussi actif que la lignocaïne et presque deux fois plus que la procaïne, est neuf fois moins toxique que la première et quatre fois moins que la seconde; on peut ainsi affirmer qu'il s'agit de l'un des plus actifs et des moins toxiques anesthésiques locaux décrits jusqu'à ce jour.

| Produits n° | Formule développée. | F (°C). | Toxicité I. V. Souris (**) (mg/kg). | Activité anesthésique locale (***) (mn). |
|---|---|---|---|---|
| 1... | $OCH_2CONHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2HCl$ | 98 | 51 | 0 |
| 2... | Cl $OCH_2CONHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2HCl$ | 119 | 225 | 22 |
| 3... | Cl $OCH_2CONHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2HCl$ Cl | 118 | 175 | 20 |
| 4... | Cl $OCH_2CONHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2HCl$ $CH_3$ | 98 | 140 | 29 |
| 5... | F $OCH_2CONHCH_2CH_2N(C_2C_5)_2HCl$ | 126 | 170 | 0 |
| 6... | $(CH_3)_3C$ $OCH_2CONHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2HCl$ | 118 | 100 | 9 |
| 7... | $CH_2CONHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ | 55 (*) | 73 | 35 |
| 8... | $OCH_2CONHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2HCl$ | 97 | 225 | 0 |
| 9... | $OCH_2CONHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2HCl$ | 165 | 94 | 34 |
| 10... | HN $CH_2CONHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2HCl$ | 135-136 | 416 | 0 |
| 11... | Cl $OCH_2CONHCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ | 45 (*) | 85 | 29 |
| 12... | Cl $OCH_2CONHCH_2CH_2N(CH_3)_2HCl$ | 121 | 250 | 0 |
| 13... | Cl $OCH_2CONHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2HCl$ | 159 | 112 | 0 |

(*) Produits analysés sous forme de base libre.

(**) Les nombres représentent la toxicité par V. I. Souris. Dose léthale 50, calculée par la méthode de Karhber [9].

(***) Les nombres représentent en minutes la durée de l'anesthésie totale de contact mesurée par la méthode de Régnier [6] sur la cornée de lapin.

Il est intéressant de rappeler que les esters basiques d'acides régulateurs de croissance des végétaux, que nous avons antérieurement synthétisés, se sont révélés être des stimulants du système nerveux central particulièrement actifs, tant sur l'animal (2) que sur l'homme (7), (8); or, les amides que nous décrivons et qui dérivent des mêmes acides présentent des actions importantes sur le système nerveux périphérique.

(1) G. Thuillier, P. Rumpf et J. Thuillier, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2081.
(2) J. Thuillier, P. Rumpf et G. Thuillier, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 12 décembre 1959 (sous presse).
(3) Brevet français déposé par le C. N. R. S. aux noms de G. Thuillier et P. Rumpf le 15 avril 1959, P. V. 792.163.
(4) Brevet français déposé par le C. N. R. S. aux noms de G. Thuillier et P. Rumpf, le 30 juillet 1959, P. V. 801.561.
(5) F. P. Blicke, J. E. Gearien, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3587-3589.
(6) J. Régnier, *Thèse de Doctorat en Médecine*, Paris, 1929, 203 pages.
(7) R. Coirault, *Ann. Méd. Psych.*, 1, 1960, p. 119-133; *Presse Médicale*, nº 7, 1960, p. 215-216.
(8) J. Delay, J. Thuillier, P. Pichot, T. Lemperière et S. Brion, *Ann. Mcd. Psych.*, 1, 1960, p. 133-142.
(9) C. Karhber, *Arch. f. exp. Path. u. Pharm.*, 162, 1931, p. 480.

*(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., Bellevue,*
*Laboratoire de Biologie,*
*Clinique des Maladies mentales et Institut National d'Hygiène, Hôpital Sainte-Anne, Paris.)*

CRISTALLOGRAPHIE. — *Relation entre la morphologie et la structure cristalline du cyanure mercurique.* Note de M<sup>lle</sup> **Mariannick Griffon** et M. **Jean-Claude Monier**, présentée par M. Jean Wyart.

La théorie des liaisons périodiques d'Hartman et Perdok est employée pour interpréter les formes de cristaux de cyanure mercurique obtenus à partir de sa vapeur ou de solutions dans divers solvants.

Le cyanure mercurique $Hg(CN)_2$ cristallise dans l'hémiédrie tétraédrique du système quadratique (groupe spatial $I\bar{4}2\,d$). Hvoslef (1) a établi par diffraction des neutrons les positions des atomes de carbone et d'azote, il a en outre confirmé les positions des atomes de mercure qui avaient été préalablement déterminées par d'autres auteurs.

Les formes qu'affectent les cristaux de cyanure mercurique, obtenus à partir de solution aqueuse, sont selon Groth (2) : {100}, {101}, {112}, $\{1\bar{1}2\}$ et {001}.

Les expériences de cristallisation que nous avons réalisées dans les alcools éthylique et butylique, l'acétophénone, l'acétate d'éthyle ont révélé la présence à faible sursaturation du prisme {100} et des deux tétraèdres {112} $\{1\bar{1}2\}$, à forte sursaturation de ces mêmes formes accompagnées de l'octaèdre {101}.

Par croissance à partir de solutions d'alcool propylique, de dioxane, d'acétone, d'acétonitrile et à partir de vapeur de cyanure mercurique sous pression réduite les cristaux présentent le prisme, les deux tétraèdres et l'octaèdre.

Les solutions aqueuses donnent comme formes de faible sursaturation : les deux tétraèdres inégalement développés, et comme formes de sursaturation élevée les deux tétraèdres également développés, le prisme et l'octaèdre.

A partir de solutions dans l'alcool méthylique les cristaux obtenus à faible sursaturation présentent un scalénoèdre {211} très développé, les tétraèdres et l'octaèdre, ceux obtenus à forte sursaturation les tétraèdres, l'octaèdre, le prisme.

Le pinacoïde {001} n'a jamais été observé. En outre divers cyanures et sels de mercure ajoutés aux solutions ne font apparaître aucune forme nouvelle.

Pour établir les formes que la structure permet de prévoir nous avons appliqué la théorie d'Hartman et Perdok (3), (4) au cas du cyanure mercurique, c'est-à-dire déterminé les chaînes de liaison périodiques (PBC) et la classification des formes qui sont F, S ou K.

Dans la structure établie par Hvoslef nous considérons que chaque molécule est liée à huit molécules voisines par un ensemble de huit liaisons : quatre du type *a* et quatre du type *b*.

La liaison $a$ intervient entre deux molécules $Hg(CN)_2$ dont l'atome de mercure de l'une est à 2,70 Å d'un atome d'azote de l'autre. (Cette distance de 2,70 Å inférieure à la distance Van der Waals est due selon Hvoslef à une faible attraction électrostatique entre atomes chargés par suite de configurations de résonance.)

La liaison $b$ se manifeste entre deux molécules de cyanure mercurique dont l'atome de mercure de l'une est à 3,07 Å d'un atome d'azote de l'autre. Cette valeur correspond à la distance Van der Waals.

A l'aide de ces liaisons les directions PBC [111], [100], [001], [201] et leurs correspondantes symétriques sont déterminées. Les périodes des PBC $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ comportent une liaison $a$ et une liaison $b$, celles des PBC $\langle 001 \rangle$ et $\langle 201 \rangle$ contiennent la suite de liaisons : $a$, $a$, $b$, $b$.

Les formes dont les faces sont parallèles à deux PBC ou plus, c'est-à-dire les formes F possibles, sont $\{100\}$, $\{110\}$, $\{101\}$, $\{001\}$, $\{102\}$ ainsi que les deux formes $\{112\}$ et les deux formes $\{132\}$. Parmi elles seules $\{100\}$, $\{101\}$ et les deux formes [112] sont effectivement F : toute la structure est divisible en tranches parallèlement à leurs faces, le profil des tranches ne contient pas les profils d'éléments de tranches d'autres faces F.

L'énergie d'attachement moyenne est la même $(a + b)$ sur $\{100\}$ et $\{112\}$, elle est peu différente : $5(a + b)/4$ sur $\{101\}$.

Sur $\{110\}$ et $\{001\}$ l'énergie moyenne d'attachement est la moitié de l'énergie du réseau, ces formes sont donc des formes K.

$\{102\}$ et $\{132\}$ sont des formes $S_1$ déterminées dans les zones $\langle 201 \rangle$.

$\{211\}$ est une forme $S_2$ identifiée dans les zones $\langle 111 \rangle$.

Le prisme $\{100\}$, l'octaèdre $\{101\}$, les tétraèdres $\{112\}$, formes F, sont les plus importantes en accord avec l'expérience.

Le problème posé par le scalénoèdre $\{211\}$ qui en tant que face $S_2$ a très peu de chances d'apparaître et qui a été observé par cristallisation à partir d'un seul solvant sera traité ultérieurement.

(1) J. Hvoslef, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 1568.
(2) P. Groth, *Chem. Kristal.*, Leipzig, 1906.
(3) P. Hartman, *Relations between structure and morphology of crystals*, *Thèse*, Groningen 1953.
(4) P. Hartman et W. G. Perdok, *Acta Crystallogr.*, 8, 1955, p. 49, 521 et 525.

PÉTROGRAPHIE. — *Sur les conditions de formation des obsidiennes et des rétinites.* Note de MM. **Jacques Chenebaux**, **Pierre Bordet** et **Germain Sabatier**, présentée par M. Jean Wyart.

Reproduction d'une rétinite à partir d'une obsidienne par chauffage sous une forte pression d'eau. Reproduction d'une obsidienne à partir d'une rétinite par chauffage et déshydratation.

On considère souvent que les obsidiennes et les rétinites peuvent provenir d'un même magma granitique, dont le refroidissement aurait subi des cours différents.

1. Si le refroidissement se produit brusquement, sous pression, par exemple dans des filons n'ayant pas atteint le jour, la roche sera une sorte de magma « gelé » ayant conservé toute l'eau existant en solution à haute température : ce sera une rétinite.

2. Si le refroidissement se produit très lentement à l'air libre, par exemple à la partie supérieure d'une coulée, le magma sera complètement dégazé et déshydraté : il donnera une obsidienne.

3. On peut imaginer des conditions intermédiaires où le magma, bien que parvenu à la surface, ne sera que très partiellement dégazé et déshydraté et donnera encore une rétinite. Cela pourrait se produire à la base d'une coulée, particulièrement si la coulée s'est effectuée dans de l'eau, susceptible de tremper le magma et de prévenir dans une certaine mesure la déshydratation.

S'il en est bien ainsi, on peut tenter de reconstituer au laboratoire une roche ayant le caractère d'une obsidienne en soumettant une rétinite à un long recuit à sec, à une température assez élevée; inversement en fondant sous une forte pression d'eau une obsidienne et en refroidissant rapidement ce liquide, on devrait obtenir un produit ayant les caractéristiques d'une rétinite.

Nous avons tenté cette expérience en prenant comme critère, pour distinguer les deux types de roches, leur comportement dans des réactions d'échange Na-K, que des expériences récentes [1] ont montré très différentes.

L'expérience confirme pleinement les prévisions : un échantillon d'obsidienne du Mexique, chauffé à 800° C sous une pression d'eau de 1800 bars pendant 24 h, nous a donné un verre hydraté (6,7 % d'eau) dont le comportement dans les expériences d'échange Na-K est celui d'une rétinite. D'autre part, un échantillon de rétinite de l'Estérel chauffé 8 jours à 900° C perd toute son eau et se comporte alors dans les expériences d'échange Na-K comme une obsidienne.

A partir des résultats obtenus dans ces expériences nous avons calculé, comme il a été indiqué dans la Note précédente [1], la quantité de chaleur Q dégagée par le mélange d'une masse de verre purement sodique conte-

nant 1 at-g de sodium avec une masse de verre purement potassique contenant 1 at-g de potassium.

On sait (¹) que Q prend des valeurs beaucoup plus élevées pour les obsidiennes que pour les rétinites.

On trouve ainsi :

Pour la rétinite de l'Estérel chauffée 8 jours, à sec, à 900° C, Q = 9 900 cal alors qu'antérieurement au traitement, Q = 750 cal.

Pour l'obsidienne du Mexique chauffée 24 h sous une pression d'eau de 1800 bars, Q=10 cal alors qu'antérieurement au traitement, Q=6 500 cal.

On voit l'influence énorme sur Q du traitement subi par ces roches. On notera aussi que les valeurs de Q caractérisant les obsidiennes et les rétinites « synthétiques » (9 900 et 10 cal), diffèrent encore plus entre elles que celles qui caractérisent les roches naturelles des types correspondants (6 500 et 750 cal).

Ceci est naturel, car si les mécanismes de formation 1 et 2 précédemment indiqués peuvent être facilement reproduits au laboratoire, des cas aussi extrêmes doivent être rares dans la nature.

(¹) J. Chenebaux, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1046.

(*Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5ᵉ.)

PÉTROGRAPHIE. — *Nature pétrographique et origine des albitophyres du dôme de Remolon (Hautes-Alpes).* Note de M. **Claude Alsac**, transmise par M. Léon Moret.

Le dôme de Remolon, situé dans la région du barrage de Serre-Ponçon (Hautes-Alpes), montre de nombreux affleurements de roches albitophyriques [1]. Ces laves anciennes sont situées à l'extrême sommet du Trias, juste sous les premiers dépôts liasiques. Elles y forment des coulées, intercalées au sein de formations à faciès lagunaire ou continental : dolomies, brèches, poudingues fluviatiles et roches détritiques à grain fin, essentiellement formées de quartz, de chlorite et de dolomie en proportions variables. Il s'agit, dans ce dernier cas, d'un mélange de débris d'origine volcanique (fragments détritiques et projections) et d'éléments arrachés au vieux socle cristallin. Ces coulées se sont épanchées les unes à l'air libre, les autres dans le fond des lagunes où la dolomie se déposait. Leur matière est alors intimement mélangée à celle des sédiments qui, à l'époque, devaient être à l'état boueux. En outre, la présence de sills est vraisemblable en certains points.

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 53,10 | 45,4 | 54,56 | – |
| $Al_2O_3$ | 15,30 | 16,4 | 18,40 | – |
| $Fe_2O_3$ | 1,70 | 8,8 | 3,86 | – |
| FeO | 8,50 | 6,75 | 4,62 | – |
| MgO | 5,50 | 5,6 | 2,63 | – |
| CaO | 2,60 | 3,2 | 1,79 | 2,4 |
| $Na_2O$ | 5,85 | 4,45 | 8,02 | 3,2 |
| $K_2O$ | 0,50 | 1,65 | Traces | 6,1 |
| $TiO_2$ | 1,20 | 2,0 | 2,22 | – |
| $P_2O_5$ | 0,60 | 0,80 | 0,39 | – |
| MnO | 0,10 | Traces | 0,02 | – |
| $H_2O^-$ | 0,10 | 0,2 | 0,19 | – |
| $H_2O^+$ | 4,40 | 3,0 | 2,40 | 3,57 |
| $CO_2$ | 1,25 | 2,6 | – | 3,6 |
| S | – | Traces | 0,30 | – |
| Total | 100,70 | 100,85 | 99,40 | – |

I : Spilite des Antonious, près d'Espinasses; II : Spilite de Théus; III : Kératophyre du Maruvert, près de Théus; IV : Analyse partielle de l'orthoalbitophyre du Méans, près de Remollon (I, II, IV, analyses nouvelles par P. Blot; III, analyse nouvelle, par R. Coulomb; Paris, 1958.)

Du point de vue pétrographique, toutes ces roches ont un caractère spilitique très accusé. Elles sont formées par des minéraux qui sont exclusivement de basse température et renferment des teneurs anormalement élevées en eau de constitution. On peut les rapporter à trois types : les *spilites* proprement dites, les *kératophyres* et les *orthoalbitophyres*.

Les spilites, examinés au microscope, ont la constitution suivante. Ils sont formés par de grandes lattes d'albite de basse température, de l'olivine chloritisée, du mica, du talc, du quartz, de la calcite et des minéraux opaques. Ces constituants majeurs flottent dans une mésostase de particules plus fines de chlorite, d'hydroxydes de fer, de leucoxène et parfois d'albite limpide. Ces roches sont parsemées de vacuoles remplies par un assemblage à structure concentrique comprenant, à l'extérieur, du clinochlore dominant et du mica, au centre un noyau de quartz et de calcite. Ce sont ces spilites qui dominent dans toute la région de Remolon.

Les kératophyres renferment beaucoup plus d'albite et moins de minéraux ferromagnésiens. Ces roches assez exceptionnelles se rencontrent notamment au Maruvert, en bordure de la route de Théas.

Enfin, les orthoalbitophyres sont encore plus rares. Ils n'ont été identifiés qu'au Méans, sur la route de Remolon. Dans cette variété, les lattes sont constituées non plus par de l'albite, mais par du feldspath potassique. Ce dernier est remplacé parfois, partiellement, par de l'albite tardive de substitution.

Les analyses chimiques confirment que les spilites et kératophyres sont essentiellement sodiques, tandis que l'orthoalbitophyre est à dominante potassique. Le calcium est peu abondant. Il n'est d'ailleurs présent que sous la forme de calcite. Les teneurs relativement hautes en titane méritent d'être soulignées. La richesse de toutes ces roches en eau de constitution est particulièrement caractéristique.

L'origine de ces laves triasiques singulières, comme de toutes celles de la région du Pelvoux, pose un problème qui a été depuis longtemps discuté Suivant P. Termier [2], il s'agirait de laves à composition primitivement normale, mais dont la nature minéralogique aurait été altérée pendant leur séjour dans les eaux sursalées des lagunes dolomitiques. Par contre, P. Bellair [3] et M. Vuagnat [4] admettent, maintenant, que le faciès spilitique de ces roches serait, au moins pour partie, d'origine magmatique primaire. Cette dernière interprétation est celle qui s'accorde le mieux avec les faits observés dans la région de Remolon. L'albite en lattes des spilites et kératophyres est certainement plus ancienne que l'albite de substitution se formant aux dépens de l'orthose dans les orthoalbitophyres, et plus ancienne, aussi, que l'albite limpide de la pâte. Au total, les albitophyres de la région de Remolon semblent bien être d'origine primaire, pour l'essentiel. Mais on ne peut rendre compte complètement de leurs caractères qu'en ajoutant que leur faciès spilitique a été encore fortement accentué pendant la période de leur vieillissement.

(1) JUNG, *Précis de Pétrographie*, 1958, p. 208.

(2) *Comptes rendus*, 124, 1897, p. 633.

(3) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1303.

(4) *C. R. séances Soc. Phys. Hist. nat. Genève*, 64, 1947, p. 63.

GÉOLOGIE. — *Données nouvelles sur la date de la transgression de l'Oligo-Miocène dans la région de Ceva-Millesimo (Piémont).* Note (*) de M. **Claude Lorenz**, présentée par M. Paul Fallot.

L'étude détaillée de la coupe stratigraphique de Mollere ([1]), complétée par plusieurs autres coupes levées dans les environs, conduit, en se basant sur les associations de Lépidocyclines et la présence de Miogypsinidæ, à attribuer un âge aquitanien à la transgression de l'Oligo-Miocène dans ce secteur.

La datation précise de la base de la transgression de l'Oligo-Miocène est indispensable pour toute reconstitution tectonique du domaine de l'Apennin et des Alpes ligures. En 1914, puis en 1939, Rovereto ([2]) avait consacré un travail important à ces terrains qui comportent des couches continentales et une série marine, toutes deux considérées comme tongriennes ou rupéliennes selon les Auteurs.

A Mollere, près de Ceva, où l'on peut observer une très bonne coupe, riche en fossiles, la série marine est formée comme dans tout ce domaine par une couche de conglomérats (poudingues à petits éléments plus ou moins cimentés) transgressifs sur le substratum et puissants d'environ 25 m sur ce profil. Au-dessus, vient une épaisse série de marnes grises gréseuses sur une centaine de mètres d'épaisseur.

La partie supérieure des conglomérats est très riche en Lépidocyclines accompagnées d'*Amphistegina hauerina* d'Orb., *Operculina complanata* Defr., *Cycloclypeus communis* Martin, *Heterostegina* sp., et de nombreux petits foraminifères. Dans la macrofaune, plus ou moins bien conservée, on trouve *Ostrea* cf. *cyathula* Lk., *Patella* cf. *crenata* Mich. et *Venus* cf. *aglauræ* Brongn. Les Lépidocyclines, nombreuses et variées, forment une lumachelle au sommet des conglomérats. Les grandes formes sont *Eulepidina dilatata* Mich. qui aurait été décrite à Mollere par Michelotti en 1861, et *Eulepidina dilatata* var. *schlumbergeri* P. Lem. et R. Douv. On trouve aussi, mais en moins grande quantité *Eulepidina roberti* H. Douv. Dans les petites formes, *Nephrolepidina tournoueri* P. Lem. et R. Douv. est très abondante et accompagnée d'un seul exemplaire de *Nephrolepidina morgani* P. Lem. et R. Douv.

L'apparition des Lépidocyclines, dans les lits du quart supérieur des conglomérats, et le peu d'épaisseur relative de ces derniers légitiment l'attribution du même âge à tout leur ensemble et à la lumachelle qui les couronne. Cet âge est défini par l'association des Lépidocyclines précitées; il s'agit d'Aquitanien.

Les marnes grises sus-jacentes m'ont fourni un grand nombre de microforaminifères qui se situent à l'Oligocène supérieur-Miocène inférieur. Un petit banc gréseux apparaissant vers le milieu de cette série marneuse (soit à environ 50 m au-dessus des conglomérats) contient *Miogypsinoïdes*

cf. *complanata* Schlumb. Cette forme permet d'attribuer encore un âge aquitanien à la partie inférieure des marnes.

Rovereto n'avait pu dater ces marnes à Mollere, mais il les avait comparées à celles de Valzemola, près de Millesimo, qui en sont le prolongement latéral. Ces marnes représentent, pour lui, le faciès côtier du Rupélien. Quant au conglomérat à Lépidocyclines qui, pour Prever ([3]) était de l'Aquitanien typique, il lui aurait donné un âge aquitanien ou chattien en se basant sur ces foraminifères, si les autres fossiles présents à Valzemola (*Pecten arcuatus*, *Chlamys miocenica*, *Chlamys deleta* et *Crassatella* sp.) n'avaient été pour lui sûrement rupéliens.

Sacco ([4]), dans sa carte, attribuait les conglomérats au Tongrien et les marnes grises au Stampien. Il faut d'ailleurs remarquer que cet Auteur ainsi que Rovereto, ne décrit pas en ces lieux de terrains chattiens entre le Stampien ou Rupélien et l'Aquitanien.

Enfin en 1924, H. Douvillé datait les couches à *Eulepidina dilata* de Mollere comme étant de l'Aquitanien inférieur.

En fonction des données paléontologiques de cette coupe de Mollere, on est amené à admettre que la transgression marine ne se serait effectuée en ces lieux qu'à l'Aquitanien. Les conglomérats seraient de l'Aquitanien inférieur, comme H. Douvillé le pensait, et les marnes grises (tout au moins leur partie inférieure) de l'Aquitanien supérieur.

On doit se demander si la série analysée ci-dessus correspond à une particularité locale ou si elle a une valeur plus générale. Pour m'en rendre compte j'ai levé à quelques kilomètres au Sud-Ouest de mes premiers profils, une coupe détaillée le long de la route de Ceva à Nucetto. Elle s'est montrée en tous points semblable à celle de Mollere, mais dépourvue de Lépidocyclines. Au Sud de Montezemolo, le long des chantiers de l'autostrade Ceva-Savona, à la sortie ouest du tunnel Franco, j'ai observé une succession identique à celle de Mollere, distante d'environ 7 km. *Eulepidina dilatata* s'y trouve à la base des marnes grises comme Rovereto l'a signalé à Valzemola. Enfin vers l'Est, cet auteur note que le niveau conglomératique à grandes Lépidocyclines se poursuit jusqu'à Valzemola dans la même position par rapport aux marnes grises. A Millesimo, la série s'épaissit et il apparaît, vers la base des couches détritiques, une mollasse à empreintes de plantes que Rovereto attribua du seul fait de sa position au Tongrien. Sauf quant à cet horizon mollassique que je n'ai pas encore retrouvé, mes observations dans ce secteur sont conformes aux dires du savant italien.

*Conclusion.* — Dans le domaine compris entre Ceva et Millesimo, vallée de la Bormida non comprise, la série marine présente des caractères homogènes et constants. Des révisions stratigraphiques et paléontologiques évoquées ci-dessus, il découle cette conclusion que la transgression aurait eu lieu non à l'Oligocène inférieur ou moyen mais à l'Aquitanien. Bien que ces constatations n'embrassent encore qu'un front d'une dizaine de

kilomètres, il semble, vue la constance des horizons, qu'elles pourront être étendues à d'autres parties du bassin.

Outre leur intérêt stratigraphique local, elles peuvent avoir une portée tectonique générale en ce qu'elles reportent à l'Aquitanien la date limite des grandes dislocations dont cette partie des Alpes fut le théâtre.

(*) Séance du 22 février 1960.

(1) L'étude détaillée de la coupe de Mollere a fait l'objet d'une Note à paraître dans la *Revue de Micropaléontologie* de mars 1960.

(2) ROVERETO, *Nuovi studi sulla stratigrafia e sulla fauna dell'Oligocene ligure*, Genova, 1914, Liguria geologica, Roma, 1939.

(3) PREVER, *Mem. R. Ufficio Geolog.*, 5, n° 2, p. 16.

(4) SACCO, *Carta geologica d'Italia* 1/100 000e, feuille 81, Ceva, 1887-1888, revue en 1932.

GÉOLOGIE. — *Un golfe post-oligocène au Nord de la Croix-Rousse.* Note (*) de M. **Philibert Russo**, présentée par M. Paul Fallot.

Une grande fracture rhodanienne, courant au moins depuis Fleurieu-sur-Saône jusqu'au Sud de la Mulatière, sépare l'un de l'autre, suivant un tracé Nord-Sud, un compartiment occidental du Cristallin lyonnais dont les cotes sont voisines de + 200 m, et un compartiment oriental où, près du Rhône, elles vont de + 126 à + 133 m ([1]).

A l'Est de cette fracture, un sondage situé à Lyon Saint-Clair, au contact de la place du Petit-Versailles, près du Rhône, qui cote ici 165 m, m'a permis de constater et mesurer un mouvement d'exhaussement relatif d'âge antévindobonien du bord occidental du lac oligocène de Bresse, et la formation ultérieure, sur cette même région, d'un golfe de 5 km de long et d'âge helvétien, ouvert au Nord-Est et dont le fond se trouve au Sud-Ouest.

Ce sondage traverse, de la cote 170,61 (tête de sondage au sol) à la cote 147,70, des alluvions diverses. Là il atteint la Molasse jaune de l'Helvétien supérieur, puis à 138,61, il pénètre dans la Molasse marine grise (sables de Saint-Fons, Vindobonien marin), formée de sables micacés, argiles et cailloux roulés entremêlés (ces sables ont été examinés par Mlle Latreille et dont les examens de microfaune ont précisé l'âge des dépôts). A 123,61 il pénètre dans l'Oligocène représenté par un conglomérat de cailloux souvent mal roulés et volumineux, avec fossiles divers liasiques (Gryphées, Belemnites, etc.), des grès, des quartz et des fragments de roches diverses, mais avec nette dominante de roches jurassiennes. Le ciment de ce conglomérat est une argile ou un sable argileux souvent très dur, parfois calcaire, rouge brun, rouge saumon ou orangé. Il est semblable à celui trouvé sur les rives du lac oligocène de Bresse à Dijon, Auxonne, Romanèche, Charentay, Lachassagne, Curis ([2]).

Certes, en l'absence de fossiles, on ne peut attribuer à ces témoins un âge oligocène que comme hypothèse très probable ([2]). Mais comme le même conglomérat constitue l'Oligocène supérieur (Aquitanien) trouvé dans les sondages du Bas-Dauphiné en situation stratigraphique semblable ([5]), nous ne voyons pas possibilité de lui attribuer un autre âge.

Au Nord-Ouest de ce sondage, un accident orienté Sud-Ouest-Nord-Est vient recouper la grande fracture Nord-Sud. C'est l'accident de la Belle-Allemande ([3]) formé par le couloir d'érosion d'un cours d'eau installé sur une fracture du socle cristallin, à orientation hercynienne. Le Cristallin est, dans ce couloir, revêtu directement par le Vindobonien, sans intercalation d'Oligocène. Ses cotes vont de + 175 dans l'Ouest à + 96, + 17 et enfin — 5 tout à l'Est dans les sondages de la région.

De part et d'autre du couloir, au Nord-Ouest et au Sud-Est, le Cristallin demeure constamment à des cotes voisines de + 200 m.

La cote + 123 m, atteinte par l'Oligocène au sondage de la place du Petit-Versailles est la plus haute que présente ce terrain dans toute la région. Dans les sondages du Bas-Dauphiné, on le trouve en effet à + 60 (Beauregard), + 44 (Saint-Laurent-de-Mure), + 13 (Jonage), — 4 (Décines), — 22 (Mi-plaine), — 137 (Azieu) ([5]). La remontée relative de l'Oligocène à l'Ouest n'est peut-être pas sans rapports avec la faille connue dans le sondage de Jonage (4, p. 74 et coupe, p. 78).

Si l'Oligocène est absent du couloir de la Belle-Allemande, ce n'est pas qu'il ne s'y est pas déposé (car il doit être nécessairement en continuité de Lyon à Curis et au Mont-d'Or), mais c'est qu'il a été enlevé par érosion.

La succession de phases tectoniques qui a pu amener le passage des terrains de leur position à l'époque du lac oligocène de Bresse à l'état actuel paraît être la suivante.

1° Existence du lac oligocène où débouche le cours d'eau installé sur la fracture de la Belle-Allemande.

2° Mouvement d'exhaussement relatif de la rive ouest de ce lac, d'où report plus à l'Est du niveau de base. (Il est probable qu'il s'agit, en fait, d'une subsidence avec fractures de la région située à l'Est de Lyon.)

3° Creusement par le cours d'eau, de ce bord relevé du lac, pour régulariser son profil et par suite création d'une vallée se creusant jusqu'à atteindre exactement la valeur du relèvement du bord du lac. Disparition de l'Oligocène sur toute la largeur de la vallée, puis attaque du Cristallin.

4° Mouvement de transgression amenant la mer vindobonienne à pénétrer dans la large vallée créée par l'érosion. Celle-ci ayant, sur toute sa largeur enlevé, l'Oligocène, et attaqué le socle cristallin, le Vindobonien se dépose directement sur lui.

5° La poussée alpine, qui directement ou indirectement a provoqué les mouvements indiqués ci-dessus, provoque encore une poussée relative vers le haut du bord de l'ancien lac et de la région lyonnaise qui aboutit, par les épisodes pliocènes et quaternaires, à l'état actuel.

L'Oligocène se montrant à + 123 et le cours d'eau de la Belle-Allemande étant descendu jusqu'à — 5, nous devons admettre que l'écart entre ces deux cotes représente la quantité dont le cours d'eau a érodé l'Oligocène et le Cristallin pour rejoindre le niveau de base, donc la quantité dont l'Oligocène avait été porté vers le haut, ou la région orientale abaissée.

Nous en concluons que :

1° A la fin de l'Oligocène, le bord occidental du lac de Bresse a été amené à dominer sa partie orientale d'environ 128 m.

2° Le cours d'eau de la Belle-Allemande, obligé alors d'atteindre un niveau de base relativement abaissé et reporté loin vers l'Est, érode le bord occidental, relevé, du lac oligocène jusqu'à ce niveau de base et crée ainsi une vallée progressivement élargie et creusée jusque dans le Cristallin.

3° Au moment de la transgression vindobonienne, la mer pénètre dans cette vallée et la remplit jusqu'aux régions où les cotes du terrain sont à ce moment plus élevées que le niveau de cette mer. Elle forme ainsi un golfe enveloppant la Croix-Rousse par le Nord et qui atteint Vaise en sens Nord-Est-Sud-Ouest et non en sens Sud-Est-Nord-Ouest comme le pensait Roman (5), (6). Ce golfe règne sensiblement de Montessuy à Gorge de Loup, s'étendant sur un peu plus de 5 km.

4° Quand la mer est ensuite rejetée su Sud (Pontien), les divers terrains sont portés vers le haut (ou la mer abaissée), en plusieurs stades dont on trouve la trace dans les sondages croix-roussiens (3), (4).

5° La montée relative de l'Ouest de l'Oligocène du lac bressan se localise ainsi après l'Oligocène et avant le Vindobonien. On doit donc la placer dans la période du Burdigalien. Ce serait un épisode attardé des mouvements qui ont créé les fractures oligocènes de Limagne, du Forez et du Roannais.

(*) Séance du 22 février 1960.

(1) Toutes les cotes sont exprimées en mètres au-dessus du niveau actuel de la Méditerranée.

(2) F. Delafond et Ch. Depéret, *Les terrains tertiaires de la Bresse et leurs gîtes de Lignites et de minerais de fer*, Ministère des Travaux publics, Paris, Imprimerie nationale, 1894.

(3) Ph. Russo, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n° 5, 1959, séance du 4 mai 1959, p. 96.

(4) Ph. Russo, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 942.

(5) F. Roman, *Géologie Lyonnaise*, Paris, Presses Universitaires de France, 1926.

(6) F. Roman, *Nouvelles observations sur le sous-sol de la Ville de Lyon*, *Études Rhodaniennes*, 4, 1931.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Lyon.*)

GÉOLOGIE. — *Stratigraphie et extension du Callovien au Portugal.* Note (*) de Mme **Christiane Ruget-Perrot**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au Nord du Tage, les divisions classiques du Callovien sont mises en évidence pour la première fois. Une extension plus grande des faciès crayeux à l'intérieur du pays a été établie.

Choffat (1) avait noté la présence du Callovien au Portugal et l'avait divisé en deux niveaux : le Callovien inférieur, dans lequel il indiquait la présence constante, de la base au sommet, de *Ammonites macrocephalus* et de *Ammonites anceps*, formes qui, au contraire se succèdent en Europe occidentale; le Callovien supérieur avec *Ammonites athleta* connu seulement au Montejunto. Partout ailleurs, il contient uniquement des lamellibranches, des brachiopodes et des crinoïdes.

Arkell (2) a parlé de Callovien inférieur et moyen et de Callovien supérieur, en soulignant lès anomalies de succession de faunes.

Mes observations personnelles, tant sur le terrain que dans les collections du Service Géologique du Portugal m'ont permis de constater que la stratigraphie du Callovien au Nord du Tage pouvait être comparée étroitement avec celle des régions classiques de l'Europe occidentale : on distingue un Callovien inférieur (= zones à *Macrocephalites macrocephalus* et *Proplanulites kœnigi*), un Callovien moyen (= zone à *Reineckeia anceps*) et un Callovien supérieur (= zone à *Peltoceras athleta*). Seule la zone à *Quenstdeticeras lamberti* n'a pas été identifiée de façon certaine.

1. *Le Callovien inférieur* le plus typique est celui du cap Mondego, où il est représenté par 71 m de marnes et marno-calcaires remarquablement fossilifères. Deux ensembles faunistiques ont été distingués : 1° la zone à *M. macrocephalus* dans laquelle les *Macrocephalitidæ* s. str. (*M. macrocephalus*) sont très abondants et s'associent généralement à la partie supérieure à d'assez nombreux exemplaires de *Kamptocephalites* et *Dolikephalites*. Les *Perisphinctidæ* (*Choffatia* gr. *subbackeriæ*) sont présents dès la base; 2° la zone à *Proplanulites kœnigi* (= zone à *Sigaloceras calloviense* d'Oppel). Outre l'espèce indice assez rare, on y note la persistance de nombreux *Macrocephalitidæ* (*Kamptocephalites*, *Dolikephalites*) et l'apparition des premières *Reineckeidæ*, avec dès la base les genres *Neuqueniceras* et *Kellawaysites*. Il y a toujours de nombreux *Perisphinctidæ*. Ces deux zones ont été retrouvées également à Cesareda, sous un faciès de calcaire marneux (40 m) et au Montejunto (63 m), où les faciès sont plus calcaires à la base et renferment des *Indosphinctes* et de nombreux brachiopodes des gr. *Aulacothyris pala*, *Terebratula* aff. *sæmanni*. Ils représentent la zone à *M. macrocephalus*.

2. *Le Callovien moyen* typique est pris aussi au Cap Mondego, sous un faciès légèrement plus calcaire que dans la partie inférieure de l'étage

31 m). La zone à *R. anceps* contient d'abondantes *Reineckeidæ* et en particulier des *Reineckeia* s. str. associées aux *Perisphinctidæ* du gr. des *Indosphinctes*, *Subgrossouvreia* et *Choffatia*. Au sommet de cette zone, on distingue un horizon à *Hecticoceratidæ* nombreux, où dominent les *Brigtia* du gr. *metomphala* et *sueva*. A Cesareda la succession est identique, tandis qu'au Montejunto on note, en outre, au sommet la présence d'un *Phlycticeras*.

3. *Le Callovien supérieur*, représenté par la zone à *P. athleta*, est bien visible au Montejunto. Il est formé de calcaire marneux tendre (30 m) comprenant de nombreux exemplaires de *Peltoceras* (*Parapeltoceras*) cf. *annulosum* Quenst., P. aff. *athleta* Phillips, *P.* (*Rursiceras*) *reversum* Beau., *P.* (*Peltoceratoides*) *baylei* Priesser, auxquels se joignent des *Cosmoceras* du gr. de *duncani* Sow., *C. spinosum* Sow., *C. rowlstonense* Y. et B., etc. et quelques végétaux. La partie supérieure de l'étage, riche seulement en *Cosmoceras*, pourrait représenter ici la zone à *Q. lamberti*. Une attribution rigoureuse est difficile à affirmer étant donné l'absence des *Cardioceras* dans le domaine méditerranéen. A Pedrogão et à Cesareda, à la base de la zone à *P. athleta*, un niveau de calcaire marneux compact a fourni quelques exemplaires d'une ammonite nouvelle, « *Peltoceras* » *cesaredense* Choffat in coll., dont la description par H. Tintant paraîtra prochainement. A Pedrogão, seul cet horizon à « *P.* » *cesaredense* Choffat in coll. est présent; au cap Mondego, le Callovien supérieur à faciès ammonitique a disparu pour faire place à des calcaires néritiques et littoraux à huîtres et échinodermes.

Les observations précédentes étaient basées sur des gisements présentant un faciès de calcaire marneux plus ou moins tendre, et disposés en une bande littorale à l'Ouest du pays jurassique : Montejunto, Cesareda, Pedrogao et cap Mondego. A l'Est de cette bande de calcaire marneux, le Callovien devient de moins en moins marneux et prend un faciès de calcaire crayeux, blanc, plus ou moins oolithique : Fatima, Tomar, Serra dos Candieiros, Maiorca, Verride. Des observations dans la région de Cantanhede, située à 15 km au Nord-Ouest de Coimbra, m'ont permis de découvrir une faune callovienne (*Reineckeia*, *Indosphinctes*), dans des faciès calcaréo-crayeux, attribués jusqu'ici au Bajocien supérieur. Ainsi est prouvée l'extension géographique du Callovien à faciès crayeux vers le Nord.

*En résumé*, il ressort de cette étude que le Callovien portugais comprend les trois divisions classiques, de bas en haut :

— le Callovien inférieur avec une zone à *M. macrocephalus* s. str. et une zone à *P. kœnigi*, équivalente de la zone à *S. calloviense* des auteurs anglais;

— le Callovien moyen avec la zone à *R. anceps*, dans laquelle on note l'absence d'*Erymnoceras coronatum* et de *Cosmoceras jason*, ce qui ne permet pas de retrouver les subdivisions faites en France et en Angleterre.

Cependant à la partie supérieure de la zone, un horizon à *Brigtia* a pu être individualisé;

— le Callovien supérieur avec la zone à *P. athleta*, bien caractérisé à la base par l'horizon à « *Peltoceras* » *cesaredense* Choffat, in coll., à la partie moyenne par les *Peltoceras* associés aux *Cosmoceras* et au sommet par l'abondance des *Cosmoceras*, représentant peut-être la zone à *Q. lamberti*.

(*) Séance du 22 février 1960.

(1) P. CHOFFAT, *Mém. Sec. Trav. Geol. Portugal*, 12, 1880.

(2) W. J. ARKELL, *Jurassic of the World*, 1956.

(*Laboratoire de Géologie de l'Institut catholique de Lyon.*)

GÉOLOGIE. — *Découverte d'oogones de Charophytes dans le Bathonien marin près de Dijon.* Note (*) de MM. **Guy Magniez, Pierre Rat** et **Henri Tintant**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'abondance d'oogones de Charophytes dans un horizon d'une série marine ne suffit pas pour affirmer que le milieu de sédimentation soit devenu d'eau douce ou saumâtre. Des oogones ont pu être flottées jusqu'à une centaine de kilomètres du continent. Deux exemples sont donnés : l'un, fossile, dans le Bathonien près de Dijon; l'autre, actuel, dans un sondage à 80 km des côtes bretonnes.

Le faciès, connu en Côte-d'Or sous le nom de calcaire de Comblanchien, correspond à un sédiment thalassogène (99 à 99,5 % de $CO_3Ca$) : boue calcaire extrêmement fine, prise aujourd'hui en une roche très homogène, disposée en bancs épais, que parcourent des joints stylolithiques ondulés. Or, fait inhabituel, nous avons observé, dans une carrière proche de Dijon qui entame ces calcaires, trois horizons terrigènes dont l'un s'est révélé riche en oogones de Charas.

*Situation et âge du gisement.* — La carrière est ouverte dans le versant nord de la combe de Brochon, à 10 km environ au Sud-Ouest de Dijon (coordonnées Lambert II, zone centrale : 798,35 × 252,17). Les horizons repérés sont juste au-dessus des couches à Algues du calcaire de Comblanchien, ce qui les place assez bas dans cette formation, donc dans le Bathonien moyen [1].

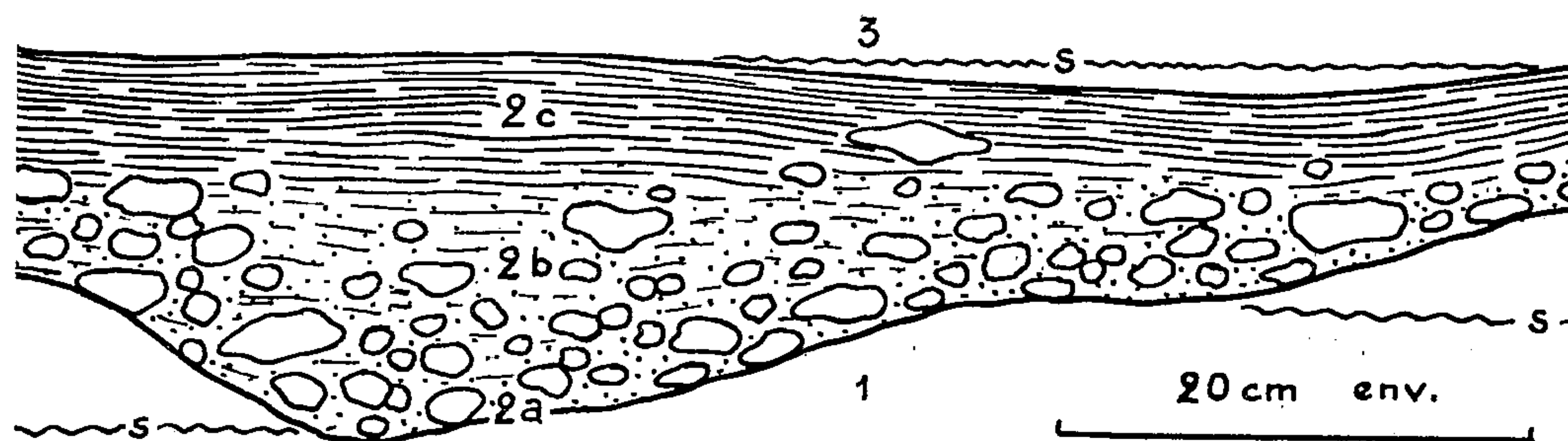
*Conditions de gisement.* — Des trois niveaux terrigènes (que nous désignerons de bas en haut par les notations I, II et III), c'est le second qui nous a offert les meilleures conditions d'étude. Il se suit sur tout le front de la carrière, soit une trentaine de mètres, avec une épaisseur variant de 5 à 20 cm, mais avec des caractères constants. Sa base ravine les bancs calcaires sous-jacents, recoupant même les joints stylolithiques.

Dans sa partie inférieure, il est encombré de fragments grossièrement usés de calcaire de Comblanchien, mal calibrés, et nous soulignerons tout de suite qu'il s'agit bien de blocs arrachés à la roche déjà formée et non de galets de sédiment mou consolidés par la suite. Vers le haut, il s'affine et il est alors constitué par une marne initialement gris-vert à marbrures irrégulières rouge saumon; l'altération récente, pédologique, l'a jauni et l'a semé de petites concrétions blanches. Le banc calcaire qui le surmonte sans transition débute par une surface régulière très légèrement ondulée.

L'horizon I, à 1,40 m environ au-dessous du précédent, est d'un style un peu différent. Épais seulement de 5 cm, uniquement marneux, sans galets, il repose sur une surface normale de banc, mamelonnée, légèrement ferrugineuse, mais sans trace de ravinement. Quant à l'horizon III, il est dans de mauvaises conditions de conservation dans le haut de la carrière; il rappelle assez le niveau II, à 1 m environ duquel il est situé.

*Paléontologie.* — La présence d'oogones de Charophytes dans l'horizon II constitue le fait paléontologique essentiel. D'après M. Grambast qui a bien voulu examiner nos échantillons, il s'agit d'une espèce nouvelle appartenant au genre *Porochara* Mädler. L'espèce la plus proche proviendrait du Jurassique moyen des États-Unis où elle a été décrite par Peck en 1957 sous le nom de *Stellatochara sublævis*.

Aux Charas s'ajoutent de petits Gastropodes et surtout des Foraminifères représentés essentiellement par des types arénacés ou microgranuleux appartenant aux genres *Valvulina*, *Marssonella*, *Palæogaudryina*, *Textularia* et *Ammoarginulina*. Ces formes paraissent identiques à celles dont les sections abondent dans les plaques minces faites dans le calcaire de Comblanchien.




Coupe dans le niveau marneux à oogones de Charophytes.
1 et 3. Calcaire de Comblanchien à joints stylolithiques (S). 2. Couche terrigène à Charas : *a*, surface de ravinement recoupant les joints stylolithiques; *b*, marne granuleuse emballant des fragments plus ou moins arrondis de calcaire de Comblanchien; *c*, marne stratifiée verte à marbrures rouges.

*Conclusions.* — 1° Le Bathonien de la carrière étudiée est indiscutablement marin sur toute sa hauteur. Le fait que les intercalations marneuses contiennent des Foraminifères variés, connus ailleurs dans le Jurassique bourguignon et dans le calcaire de Comblanchien lui-même, le confirme amplement. Les débris de Charophytes, qui sont des végétaux d'eau douce ou tout au plus d'eau saumâtre, y ont donc été apportés; pour expliquer leur présence, on ne peut absolument pas invoquer la substitution momentanée d'un milieu de sédimentation lacustre au milieu marin. De plus, les oogones, très nombreuses, ne sont accompagnées à vrai dire d'aucun reste d'appareil végétatif : ce tri, lui aussi, est révélateur d'un transport.

Une telle sédimentation de débris d'organismes continentaux en milieu marin donne une leçon de prudence pour les interprétations paléogéographiques. En particulier, l'attribution à des faciès purbeckiens d'horizons du Jurassique supérieur ou sont rencontrés des débris analogues, doit certainement être très réservée, si aucun autre argument ne plaide dans le même sens.

Il est intéressant de souligner que l'un de nous (H. T.) a pu observer le même phénomène dans les mers actuelles. Le sédiment examiné, commu-

niqué par M. G. Lucas, a été prélevé dans l'Atlantique au large de la Manche, à 80 km environ de la pointe nord-ouest de la Bretagne (Sondages du navire océanographique de l'Office National des Pêches, *Président Théodore-Tissier* : campagne d'août 1948, sondage L 23. Coordonnées géographiques : lat. 49° 13′ N, long. 5° 06′ W. Profondeur : 110 m). C'est un sable à Bryozoaires où des oogones de Charophytes actuels se trouvent mêlés à de nombreux Foraminifères : *Textularia saggitula* Defr., *Gaudryina rudis* Wright, *Cibicides lobulatus* W. et J.

2° L'intercalation de véritables horizons terrigènes dans le calcaire de Comblanchien est un fait nouveau pour la géologie de la Côte-d'Or. Le matériel détritique, ainsi que les restes de Charas, ne peuvent provenir que de loin, car aucun indice de la proximité d'un littoral n'est connu dans la région, au Bathonien moyen; le faciès de Comblanchien est l'un des plus uniformes qui soit sur de grandes étendues. On est conduit à envisager, comme dans le cas du sondage du *Président Théodore-Tissier*, un transport sur une distance dont l'ordre de grandeur serait au moins d'une centaine de kilomètres. Soulignons encore que ces changements momentanés de régime sédimentaire, se situant à l'intérieur même du faciès de Comblanchien, d'une façon toute locale, sont de véritables accidents sans répercussion sur les conditions régnant dans le milieu.

(*) Séance du 22 février 1960.

(1) H. Tintant et J. Joly, *Bull. scient. Bourgogne*, 15, 1954, p. 25-38.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Dijon.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'origine des « pitons » des régions karstiques tropicales et équatoriales.* Note de M. **Reynold Barbier**, transmise par M. Léon Moret.

Les formes karstiques très évoluées de ces régions peuvent être plus en rapport avec leur passé géologique (émersion datant parfois du Précambrien) qu'avec le climat actuel.

L'aspect classique des karsts très évolués des régions tropicales ou équatoriales est bien connu : on y voit de multiples collines à flancs parfois très raides (dont témoignent les termes de « karst à tourelles », « karst à pitons », « Kegelkarst », « Turmkarst », etc.) qu'on attribue à la coalescence des dolines qui les entouraient à l'origine (*voir* notamment H. Derruau, *pl.* XXIX A et B) (1).

Or, pour expliquer la genèse de cette morphologie particulière, de nombreux auteurs ont été tentés de n'envisager que le climat actuel ou, du moins, de le considérer comme prépondérant. Et, pour si particulier que soit le climat, il ne semble pas qu'on ait le plus souvent attaché une importance suffisante au passé géologique de la région considérée.

De fait, il se trouve que cette morphologie particulière se rencontre fréquemment dans des régions qui ont fait partie du « continent de Gondwana » et qui, à ce titre, ont connu des conditions continentales depuis fort longtemps, parfois depuis le Précambrien.

On peut alors se poser la question (sans vouloir la résoudre dans tous les cas qui peuvent être assez divers) : cette morphologie est-elle vraiment due au climat récent et actuel, ou n'est-elle pas plutôt déterminée, au moins en grande partie, par l'énorme période d'émersion à laquelle la région a été soumise antérieurement (parfois pendant près de mille millions d'années).

Dans la région de Grenoble, par exemple, la seule période continentale de l'Éocène a suffi pour transformer les calcaires crétacés alors récemment émergés en un plateau karstique aux poches remplies de sables bariolés qu'on rencontre parfois assez profondément dans leur masse lors de travaux souterrains (galeries des barrages de Bouvante et de Sassenage).

Mais c'est surtout à l'occasion d'un voyage dans les États associés de l'Afrique Équatoriale [*voir* R. Barbier (2)] et après avoir déjà attiré l'attention sur l'importance du facteur temps en morphologie à propos des « pains de sucre » du Brésil [R. Barbier (3)] que je me suis posé la question de ces actions anciennes en parcourant un magnifique « karst à pitons » près de Yama, entre Dolisie et Kibangou.

On voit là, sur une vaste étendue, un grand nombre de collines calcaires, plus ou moins isolées, de forme régulièrement conique, émergeant de la vaste plaine sensiblement horizontale où passe la route. Leurs flancs sont

entièrement tapissés de végétation basse et très dense et l'on ne voit nulle part trace d'une érosion récente (éboulis) : le raccord à la plaine est généralement très franc et très brusque. Autrement dit, le paysage présente tout à fait l'aspect d'une topographie partiellement enterrée sous les matériaux meubles de la plaine.

Or, si l'on ne peut voir ici de coupe de ces matériaux, non loin de là coule le Niari près duquel j'en ai récemment décrit une très bonne [R. Barbier ([2])]. Les cavités karstiques des calcaires du substratum y apparaissent remplies de latérites plus ou moins épaisses qui sont surmontées de vieilles alluvions : il est donc vraisemblable qu'on aurait ici une coupe analogue.

Il est, de plus, évident que l'érosion actuelle même par simple dissolution est négligeable : sinon elle provoquerait des effondrements en profondeur se répercutant à la surface (dolines, éboulis, etc.) alors qu'on n'en voit nulle part, soit au flanc des collines, soit dans la plaine très plane et régulière.

Or, j'ai montré (*ibid.*) que les latérites obstruant le karst sont peut-être antécrétacées et, au moins, tertiaires. Les calcaires en question étant précambriens, et la région étant restée émergée depuis, on voit que cette précision apportée grâce aux latérites n'a rien de choquant : il s'agit certainement d'un très vieux karst, ennoyé par des formations, peut-être plus anciennes, mais en tout cas au moins tertiaires, qui est actuellement inactif car complètement colmaté en profondeur par les latérites.

Une question se pose encore au sujet de cette morphologie, celle de la minéralisation des eaux. En effet, de nombreux auteurs (*voir* J. Corbel, p. 468) ([4]) ont été frappés par la faible teneur en calcaire des eaux de telles régions.

J'y vois personnellement deux causes possibles : d'une part la confirmation de dissolutions actuelles très réduites et, d'autre part, la possibilité d'une erreur causée par l'épais manteau latéritique. Dans les états associés de l'Afrique Équatoriale en particulier, dans les régions indiquées en calcaire par les cartes géologiques (qui, vu leur échelle, ne peuvent tenir compte des terrains de couverture) on peut circuler pendant des dizaines, voire des centaines de kilomètres sans presque voir apparaître les calcaires sous le manteau latéritique. Si, de plus, comme dans le cas étudié, le karst profond est colmaté par les latérites, il est bien évident que les eaux ne pourront être très chargées en calcaire (et ceci d'autant plus que les reliefs voisins sont là, très souvent, des grès siliceux).

(1) H. Derruau, *Précis de Géomorphologie*, Masson, Paris, 1956.
(2) R. Barbier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1306.
(3) R. Barbier, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2346.
(4) J. Corbel, *Rev. de Géogr. de Lyon*, 1957, publication hors série.

PÉDOLOGIE. — *Genèse de minéraux argileux par évolution des matériaux amorphes provenant de l'altération de diverses roches.* Note (*) de M. **Georges Pedro**, présentée par M. Jean Wyart.

Des matériaux amorphes obtenus dans des essais antérieurs par lessivage de roches à l'eau pure ont évolué à basse température en argiles phylliteuses. L'examen des modalités expérimentales apporte un certain nombre de précisions sur la nature de ces produits transitoires et sur les conditions de la néogénèse argileuse.

Nous avons montré antérieurement dans une série de recherches expérimentales [1] que le lessivage des roches par l'eau pure en appareil Soxhlet provoquait une altération des minéraux suivant un processus en deux étapes : « microdivision cristalline » et « dislocation réticulaire » et aboutissait finalement à la formation d'une masse importante de produits amorphes dont le faciès globulaire a été nettement mis en évidence au microscope électronique. Il semblait alors vraisemblable d'imaginer ces « matériaux amorphes de dégradation » comme étant constitués par une agglomération désordonnée de sortes de chaînes feldspathiques désagrégées et déformées et de les considérer comme des produits transitoires servant de réserve minérale pour l'édification ultérieure de phyllites. Or, tous les essais précédents, dont certains durent maintenant depuis trois ans, *n'ont jamais abouti directement à des néogénèses argileuses.* Nous avons été ainsi amenés à penser que la formation de phyllites à partir de ces matériaux amorphes ne pouvait résulter que d'une évolution *ultérieure* s'effectuant dans des conditions différentes de celles du milieu de lessivage.

La démonstration de cette hypothèse serait d'autant plus intéressante que des produits de même type ont été mis en évidence dans le milieu naturel par divers auteurs [2]. Ils y caractérisent notamment la fraction argileuse de sols « jeunes » formés sur roches volcaniques en station « bien drainée » c'est-à-dire engendrés dans des conditions sensiblement identiques à celles réalisées expérimentalement.

L'étude chimique des produits obtenus au laboratoire à partir de deux types de roches : granite à biotite (G) et lave de Volvic (V) a permis de se faire une idée de leur composition au moins en ce qui concerne les principaux éléments :

| Essai. | $SiO_2$. | $Al_2O_3$. | $Fe_2O_3$. | MgO. | CaO. |
|---|---|---|---|---|---|
| G............ | 78,2 | 8,2 | Traces | 1,5 | 3,2 |
| V............ | 69,2 | 15,8 | » | 3,2 | 5,7 |

Le tableau met ainsi en évidence la très grande richesse en *silice* des matériaux lessivés en même temps qu'une teneur en cations relativement faible. C'est là un fait important à noter, car il semble difficile, en présence d'une composition chimique si déséquilibrée, d'aboutir *directement* à des minéraux argileux.

Afin de vérifier expérimentalement cette série d'hypothèses, nous avons appliqué une technique déjà utilisée par S. Henin ([3]) pour réaliser la synthèse à partir de gels de silice. A cet effet, 100 ml de chacune des deux suspensions G et V ont été mis au contact de 50 ml d'une solution concentrée d'acétate de magnésium en présence d'un électrolyte tel que NaCl. L'ensemble disposé dans des godets de polyéthylène a été laissé à l'étuve à 70° C pendant un certain temps. Chaque essai avec son témoin a été répété trois fois. Le pH de la suspension suivi régulièrement au cours de l'expérience s'est stabilisé dès le départ autour de 7. Au bout de quatre mois, les essais ont été arrêtés et les produits analysés.

Les spectres X montrent incontestablement qu'une structure phylliteuse s'est constituée pendant la digestion. Elle est du type montmorillonitique dans le cas de la suspension G et de type antigoritique pour V. Cependant, un voile persiste au centre du diagramme. Ce fait, associé à d'importants départs d'eau hygroscopique à basse température montre que si, au cours de l'expérience, il y a eu évolution vers un état cristallin de type phylliteux, celle-ci n'est pas totale et n'intéresse qu'une partie des matériaux amorphes initiaux. Enfin, l'étude a été complétée par l'analyse chimique des produits déshydratés.

| Essai. | Rayons X. | $SiO_2$. | $Al_2O_3$. | MgO. | CaO. |
|---|---|---|---|---|---|
| G. | Montmorillonite (%)... | 63,4 | 6,5 | 27,3 | 2,8 |
| V. | Antigorite (%)....... | 51,0 | 11,6 | 33,6 | 4,2 |

L'interprétation minéralogique de ces résultats semblait au départ délicate; en effet, le caractère particulier du problème et notamment la présence d'une phase amorphe rendait pratiquement impossible l'utilisation des méthodes habituelles de calcul. Il a donc fallu procéder à un certain nombre de tentatives pour établir le bilan ionique le plus vraisemblable, ce qui a conduit à envisager diverses hypothèses cristallochimiques. On a ainsi imaginé, simultanément ou successivement, le silicium sous ses différentes formes structurales : $(SiO_2)$ comme dans les feldspaths, $(Si_2O_5)$ comme dans les phyllites, $(SiO_3)$ comme dans les métasilicates et l'aluminium sous ces deux états de coordinence : IV et VI. Puis, on a retenu comme probable la constitution minéralogique dont les résultats concordent avec les différentes pertes en eau de constitution données par la thermobalance.

| Essai. | $Mg(OH)_2$. | Phyllite. |
|---|---|---|
| G ............. | 350 à 450° : 2 % | > 580° : 3,9 % |
| V ............. | 350 à 450° : 2,4 % | > 450° : 8,4 % |

On est ainsi amené dans le cas présent et pour les deux sortes de suspension à concevoir tout l'aluminium à l'état « tétracoordiné » et à l'intégrer avec le calcium dans un ensemble à structure désordonnée et à composition de plagioclase. Cet ensemble constituerait la fraction du matériau originel qui n'a subi aucune évolution minéralogique. L'autre fraction comprend

une certaine quantité d'argile magnésienne de néogénèse et un peu d'hydroxyde libre de nature brucitique.

| Constituants minéralogiques. | Essai G. % | Essai G. Nature et formule structurale. | Essai V. % | Essai V. Nature et formule structurale. |
|---|---|---|---|---|
| Complexe plagioclasique d'altération. | 21,1 | $[Si_{2,35}Al_{1,65}]O_8Ca_{0,65}H_{0,35}$, type Bytownite | 40,5 | $[Si_{2,5}Al_{1,5}]O_8Ca_{0,5}H_{0,5}$, type Labrador |
| Argile magnésienne. | 73,0 | $Si_4O_{10}Mg_{2,65}(OH)_2.CE_{0,35}$, Stevensite | 53,1 | $Si_2O_5Mg_3(OH)_4$, Antigorite |
| Hydroxyde libre ... | 5,9 | $Mg(OH)_2$, Brucite | 6,4 | $Mg(OH)_2$, Brucite |

Le bilan global des résultats obtenus à la fin de ces expériences conduit à un certain nombre de remarques générales tant sur le problème de la dégradation des minéraux primaires que sur celui de la genèse des argiles pédologiques.

Tout d'abord, il est intéressant de noter que l'interprétation minéralogique des essais de digestion fait dans les deux cas apparaître le matériel amorphe de départ sous forme de « complexe feldspathique d'altération ». Elle précise ainsi la *nature* des aluminosilicates amorphes qui apparaissent en présence de conditions expérimentales ([1]) ou naturelles ([2]) de *lessivage intense*.

D'autre part, on constate que les matériaux amorphes d'altération sont bien *transitoires* puisque dans certaines conditions (présence de cations), ils peuvent évoluer et se réorganiser en réseaux phylliteux. L'évolution argileuse n'est donc pas obligatoirement spontanée et immédiate; c'est un facteur *dynamique :* le « lessivage » qui semble la déterminer par son influence directe sur la valeur du rapport $SiO_2$/cations dans le milieu (produits entraînés ou matériaux résiduels).

*En conclusion*, cette série d'essais a permis de réaliser expérimentalement les différentes « étapes » de l'évolution d'une roche à la surface du globe puisqu'à partir de roches saines et en passant par un stade intermédiaire amorphe nous avons pu aboutir à la genèse d'argiles cristallisées.

(*) Séance du 22 février 1960.

([1]) G. PEDRO, *Bull. Groupe Fr. Argiles*, 10, 1958, p. 45-60.

([2]) T. SUDO, *Clay Minerals Bull.*, 11, 1954, p. 96; S. AOMINE et N. YOSHINAGA, *Soil Science*, 79, 1955, p. 349; M. FIELDES, *J. of Sc. and Technology*, New Zealand, 37, 1955, p. 336.

([3]) S. HENIN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 225.

(*Laboratoire des sols, Versailles.*)

PALÉONTOLOGIE. — *La reproduction chez les Blattes carbonifères. Essai d'explication du panchronisme des Blattaires et classification sous-ordinale.* Note (*) de M. **Daniel Laurentiaux**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les Blattes houillères, semblables aux actuelles par les caractères végétatifs et éthologiques, se répartissent, selon le mode de reproduction en deux sous-ordres : *Eoblattodea* nov. (à ovipositeur long et pontes non protégées), *Neoblattodea* nov. (oothécariens). Acquisition préadaptative, l'oothèque explique la survivance post-autunienne de l'ordre et sa destinée particulière dans l'histoire des entomofaunes houillères septentrionales.

Les Blattes constituent un ordre d'Insectes singularisé par sa primitivité, ses adaptations et son histoire paléontologique. Étroitement spécialisées par leur mode de ponte en oothèques, les formes actuelles restent primitives en la plupart de leurs aspects végétatifs et nervuraires hérités de leurs lointains prédécesseurs paléozoïques. Les divers groupes vivants de Blattaires occupent des aires biogéographiques restreintes ou disjointes, caractéristiques des reliques et l'ubiquité de quelques-uns est artificielle et liée à des facteurs humains.

Les plus anciennes Blattes connues (Westphalien A) se révèlent déjà conformées, en leurs aspects végétatifs et en leurs adaptations morphologiques et écologiques, comme leurs congénères actuelles. La découverte d'oothèques, sans conteste blattides, établit que le type moderne de Blattes était déjà installé dès le Westphalien inférieur, traduisant une extraordinaire stabilité. Aucune explication de ce panchronisme n'avait, jusqu'ici, été proposée.

A la suite de la découverte d'oothèques houillères et des conclusions de Handlirsch, il fut classique de tenir pour oothécariens tous les Blattides carbonifères et plus récents. Si l'existence, dès le Westphalien inférieur, de Blattes oothécariennes est établie, il a été reconnu, avec certitude, que des femelles de Blattaires houillers, identiques aux formes actuelles par leurs caractères végétatifs et écologiques, étaient pourvues d'un ovipositeur long (1). La présence de cette tarière implique un mode de ponte moins spécialisé que celui en oothèques, une ponte en terre ou endophytique, non spécialement protégée.

Ces rencontres dans les sédiments carbonifères à la fois d'oothèques et de femelles à tarière ne sont contradictoires qu'en apparence. Elles démontrent la *coexistence durant le Westphalo-stéphanien de deux types de Blattes* : l'un primitif pourvu d'un oviscapte externe développé et avec mode de ponte comparable à celui de certains de nos Orthoptères, l'autre, dérivé du précédent, avec appareil génital réduit et ponte oothécarienne. Les données paléontologiques rejoignent celles de l'ontogénie. L'évolution de l'appareil génital des Blattides s'est faite dans le sens d'un raccourcissement de l'oviscapte et d'une déchitinisation des valves pour aboutir

finalement, chez quelques formes actuelles, à l'ovoviviparité ([2]). Elle induit une *protection de plus en plus marquée de la ponte* soit par l'oothèque externe, soit par la génitrice ([3]). La biologie de la reproduction et l'organisation génitale fournissent donc une base excellente pour un système naturel des *Blattodea* et permettent une coupure sous-ordinale fondamentale : le sous-ordre des *Eoblattodea* nov. sub-ord. réunira les types à ovipositeur externe long et pontes non protégées et est uniquement fossile, le sous-ordre des *Neoblattodea* nov. sub-ord. groupant tous les Blattaires oothécariens, fossiles et actuels. Cette subdivision sous-ordinale resterait théorique faute de pouvoir replacer, dans chacun de ces deux sous-ordres, les différentes familles paléozoïques, les formes actuelles entrant toutes dans les *Neoblattodea.*

La faune septentrionale de Blattes carbonifères comprend trois types axiaux : *archimylacride, mylacride, poro-mésoblattinide.*

Le type archimylacride, le plus primitif et le plus riche, appartient aux *Eoblattodea* ([1]); il se maintient durant tout le Westphalo-autunien. Les Poro-mésoblattinides sont nervurairement les plus évolués des Blattides houillers. Se manifestant, *in fossile,* pour la première fois au Westphalien supérieur (*Premnoblatta* Pruvost), ils ne constituent, dans l'entomofaune houillère septentrionale, qu'un groupe rare et mineur. Leurs caractères abdominaux sont inconnus (du moins en ce qui concerne les fossiles carbonifères) mais il est logique d'admettre que ce type de Blattaires se rattache aux *Neoblattodea* ([4]) en ce qu'il préfigure les Blattes mésozoïques et modernes. Le groupe mylacride dont l'origine peut être maintenant précisée, s'enracine chez de très primitifs Archimylacrides; il s'esquisse dès le Westphalien inférieur et son épanouissement au Westphalien supérieur est suivi d'une rapide décadence au Stéphanien. Ses affinités et sa morphologie abdominale conduisent à le ranger dans les *Neoblattodea* mais il faut espérer de nouvelles confirmations paléontologiques de cette interprétation.

Les Blattes ont échappé au bouleversement paléo-entomologique, qui, au Permien, sous l'influence de conditions climatiques nouvelles, a complètement modifié la physionomie et la composition du monde entomologique septentrional, éliminant, à plus ou moins brève échéance, la plupart des groupes peuplant les forêts westphalo-stéphaniennes de notre actuel hémisphère Nord. L'ordre des *Blattodea* subira une diminution statistique, mais persistera avec un nouvel équilibre des diverses familles et une plus grande homogénéité.

A la fin des temps carbonifères, les Mylacrides, en fin de cycle évolutif, avaient à peu près complètement disparu. Au contraire, les Archimylacrides restaient florissants. Seules les formes Poro-mésoblattinides, c'est-à-dire des *Neoblattodea*, persisteront dans la phase post-autunienne et dans les nouvelles conditions climatiques et conduiront aux types mésozoïques et modernes de Blattes. Il n'est pas possible d'admettre que ce relais soit dû à la senescence de lignées, ni que le seul jeu de l'utilisation des micro-

climats soit responsable de cette pérennité, les *Archimylacrides* (*Eoblattodea*) n'étant pas moins bien armés et adaptés pour cette utilisation que les Poro-mésoblattinides.

L'oothèque par sa fonction protectrice de la ponte et des embryons qu'elle soustrait aux écarts climatiques a dû jouer un rôle prépondérant pour la survie du type *Neoblattodea* et du type Blatte, donnant à celui-ci une destinée exceptionnelle différente de celle des autres Insectes du Carbonifère septentrional. La ponte en oothèques a entraîné, selon toutes probabilités, une diminution statistique corrélative de celle de la fécondité, réduction également liée à celle des biotopes favorables à l'épanouissement des Blattaires, mais le résultat final est resté avantageux pour le groupe. L'oothèque, par sa fonction protectrice nous apparaît comme une réaction adaptative mais il est difficile de conclure avec certitude si elle résulte d'une évolution fortuite ou d'une adaptation à des conditions extérieures particulières. Il demeure à ne considérer que la phase westphalo-autunienne, et son rôle décisif post-autunien que, la ponte en oothèques intervient comme une disposition préadaptative. Dans le biotope forestier subtropical westphalo-autunien de notre hémisphère Nord, elle n'a apporté aux *Neoblattodea* aucun avantage particulier, aucune prépondérance; son importance, entraînant la survie du sous-ordre et du type Blatte, ne s'est affirmée que dans les nouvelles conditions climatiques permiennes.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) D. LAURENTIAUX, *Ann. Paleont.*, 37, 1951, p. 187-196, *pl.* VII et VIII.

(2) D. LAURENTIAUX, *loc. cit.*, p. 194, *fig.* 3 et 4.

(3) Certaines Blattes actuelles prolongent même cette tendance par l'ébauche d'un instinct maternel.

(4) L'abdomen connu chez plusieurs fossiles de *Mesoblattinidæ* du Secondaire se présente trapu, déprimé comme celui des Blattes vivantes, *vide* D. LAURENTIAUX, *Ann. Soc. Geol. Nord.*, 66, 1946, p. 224, *fig.* 1, *pl.* III, *fig.* 1. L'abdomen des Blattes à tarière est, au contraire, cylindrique et allongé, *vide* D. LAURENTIAUX, *Ann. Paleont.*, 38, 1951, *pl.* VIII.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

MYCOLOGIE. — *Étude du développement de* Leptosphæria rusci (*Wallr.*) *Sacc.* Note de Mme **Agnès Parguey-Leduc**, présentée par M. Roger Heim.

Les *Leptosphæria*, caractérisés par leurs ascospores brunes, cloisonnées plusieurs fois transversalement, sont des Pyrénomycètes ascoloculaires, à périthèces uniloculaires.

Chez ceux-ci, en règle générale, et ainsi que nous l'avons observé chez le *Letendrea padouk* [1], le périthèce est une petite sphère stromatique ou pyrénosphère, dans laquelle s'organise un centre à asques, comprenant : 1° une masse sus-hyméniale, génératrice du col, des pseudo-paraphyses et de la paroi interne; 2° un ménisque sous-hyménial nourricier, sur lequel se développent l'ascogone, puis le tissu ascogène et les asques. Cette structure typique a été retrouvée chez le *Leptosphæria acuta* (Moug.), mais le *Leptosphæria rusci*, commun sur les cladodes du Fragon, objet de la présente Note a, par contre, un mode de développement tout à fait différent.

Chez cette espèce, le mycélium est en partie sous-épidermique, et en partie externe, sur la cuticule de l'hôte.

Il produit d'abord, à l'intérieur des cladodes, des pycnides à spores unicellulaires brunes, qui sont du type *Coniothyrium* Corda. En même temps, on observe les premières ébauches périthéciales, qui prennent naissance, le plus souvent, dans les stomates de l'épiderme supérieur de l'hôte.

Quelques filaments mycéliens en envahissent l'ostiole, d'abord sans ordre défini. Rapidement ils s'organisent en une sorte de cône, ou plus exactement en un secteur sphérique, dont le sommet se projette vers l'extérieur, et prend les caractères d'un point végétatif, et dans lequel ils forment, à partir de ce sommet, un faisceau divergent (*fig.* 1). Ensuite, cette ébauche conique s'accroît, d'une part, par l'allongement, vers l'intérieur, des hyphes qui la composent, et d'autre part, par le développement de nouvelles hyphes sur ses flancs (*fig.* 4). De la sorte, elle se transforme en une masse globuleuse, pourvue au pôle externe d'un point végétatif saillant, et formée d'hyphes qui rayonnent à partir de ce point.

Très vite, et en commençant par la région du pôle inverse, les cellules de la zone périphérique de cette masse grossissent, se vacuolisent et meurent, constituant ainsi la paroi du périthèce (*fig.* 2). Cette paroi a la forme d'une coupe qui, s'accroissant par ses bords, progressivement se ferme au pôle externe.

Dans la zone doublant, autour du pôle interne, la paroi ainsi formée (*p*), apparaît le tissu ascogène (*ta*), autour duquel les cellules des filaments rayonnants se désorganisent et se résorbent, ce qui aboutit à la formation

de la cavité périthéciale. Dès lors, le reste des filaments prend l'aspect d'un système de pseudo-paraphyses (*pa*), suspendues au point végétatif, qui a donc la valeur d'une masse sus-hyméniale très réduite. En outre, et cela confirme qu'elle a bien cette valeur, cette masse engendre le col du périthèce (*c*).

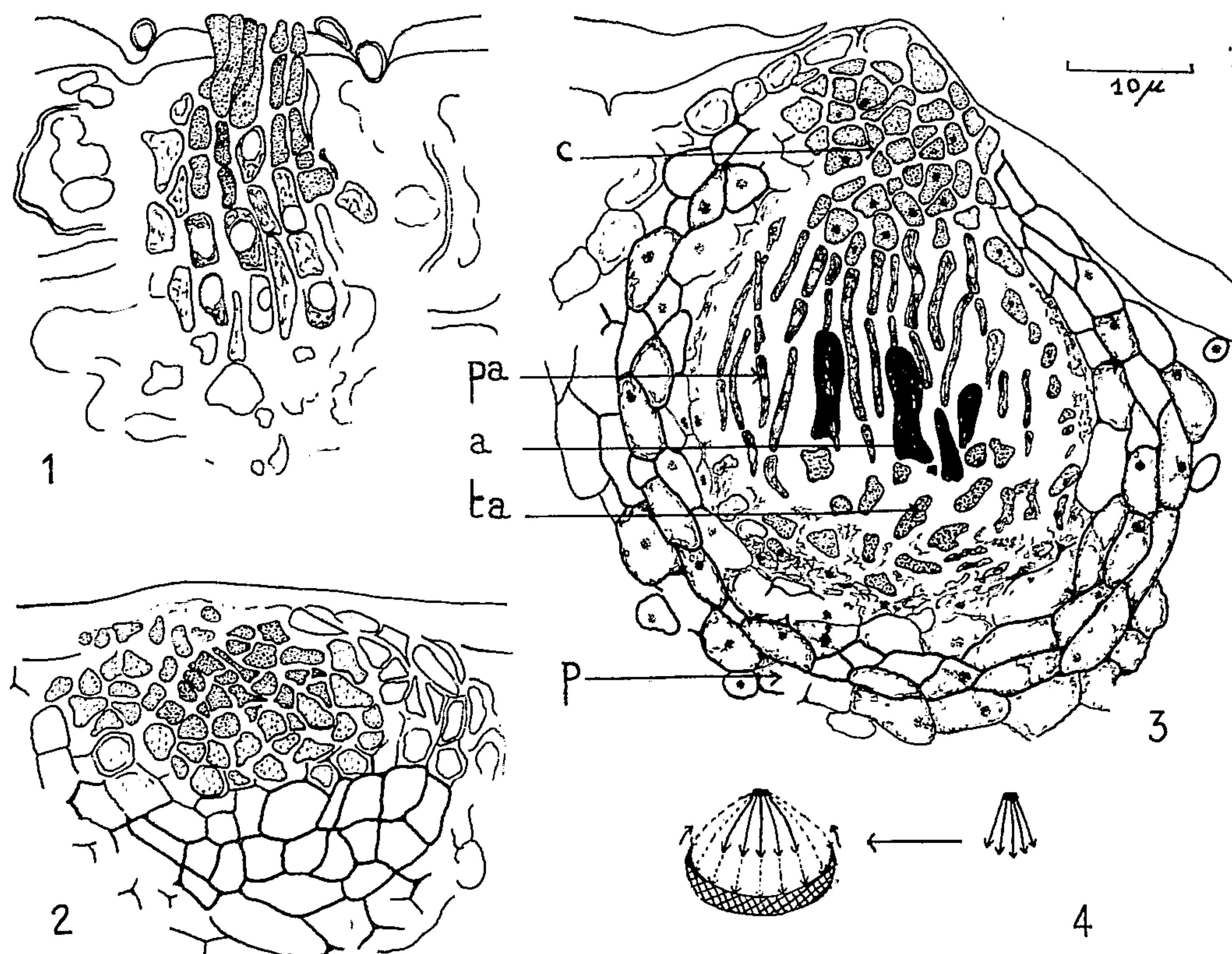



Fig. 1 à 4. — *Leptosphæria rusci* (Wallr.) Sacc.
1 à 3 : Stades successifs du développement du périthèce.
4 : Schéma de ce développement.
(Préparations fixées au liquide de Navachine et colorées à l'hématoxyline ferrique.)

Au stade adulte, le périthèce reste inclus dans les tissus de l'hôte. Seul le sommet du col, percé à maturité d'un ostiole, est érumpent. La paroi périthéciale est simple, sans couche interne nette. Elle est brunâtre, et souvent assez mal différenciée autour du col. La partie supérieure de la cavité périthéciale est occupée par la masse sus-hyméniale génératrice des pseudo-paraphyses, et par celles-ci, tandis que la partie inférieure est tapissée par le tissu ascogène, sur lequel les asques sont dressés (*a*). Ceux-ci sont du type bituniqué (le phénomène du « Jack-in-box » est fréquent), mais sans nasse apicale nettement distincte. Ils contiennent huit ascospores brunes, arrondies à leurs extrémités et pourvues de quatre cloisons transversales.

De cette étude du développement, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Le *Leptosphæria rusci* est un Ascoloculaire par la formation de pseudo-paraphyses, par le type bituniqué de ses asques et l'absence d'ascothécie.

Mais c'est un Ascoloculaire de type aberrant, car on n'observe chez cette espèce ni stromas, ni pyrénosphères, ce qui a pour conséquence la réduction de ses périthèces à leur seul centre fertile, produit directement par le mycélium, et un mode de formation tout à fait singulier de la paroi périthéciale. Celle-ci, en effet, au lieu de dériver d'une pyrénosphère, et de se différencier avant le centre fertile, comme c'est le cas général chez les Ascoloculaires à périthèce uniloculaire, se forme aux dépens des tissus externes de ce centre lui-même, seul présent, et par conséquent après celui-ci.

Chez les Pyrénomycètes Ascohyméniaux, à ascothécies, on sait que parfois les formations stromatiques (stromas ou pyrénosphères) font de même défaut (cas des Sordariacées, des Érysiphacées, etc.). Le centre fertile est alors produit directement par le mycélium, et entouré uniquement par son ascothécie qui forme, à elle seule, la paroi du périthèce. D'après ce qui vient d'être dit du développement du *Leptosphæria rusci*, un stade analogue de l'évolution a été atteint par certains des Pyrénomycètes Ascoloculaires, chez lesquels les périthèces sont également réduits à leur centre fertile, entouré d'une paroi qui, non stromatique ni pyrénosphérienne, appartient à ce centre. Donc, on devra cesser d'admettre que les Pyrénomycètes ascoloculaires sont tous ascostromatiques : les plus évolués, tels que le *Leptosphæria rusci*, peuvent ne plus l'être.

Enfin, cette étude montre aussi que le genre *Leptosphæria*, défini par l'allure de ses périthèces adultes, ses asques et ses ascospores, est en réalité composé d'espèces très différentes les unes des autres par leur structure et leur développement, et très inégalement évoluées.

(1) A. Parguey-Leduc, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1559.

MYCOLOGIE. — *Développement normal sans biotine exogène de quelques souches de* Neurospora tetrasperma. Note (*) de M. **François Nysterakis**, transmise par M. Henri Gaussen.

Une souche sauvage de *Neurospora tetrasperma*, ses homocaryotiques pour le sexe ainsi que deux nouvelles souches autostériles se développent normalement sans biotine exogène. Une autre souche nouvelle « neutre » obtenue, comme les deux dernières, par traitement prolongé à l'acide indol-β-acétique, nécessite de la biotine préformée.

Il est admis, depuis le travail de Butier et coll. ([1]) que la biotine est le seul facteur de croissance organique que les divers *Neurosporas* sauvages demandent préformé. Dans la plupart des cas, 2 à 5 μg/l de biotine sont nécessaires pour une croissance optimale et, au moins pour *N. crassa* 52.972, la dose de 250 μg/l se montre déjà inhibitrice ([2]). En dehors de l'action de la biotine sur la croissance de *Neurospora* et indépendamment de cette action ([3]), son rôle pour la maturation des ascospores est reconnu par plusieurs auteurs.

J'ai eu l'occasion de constater que certaines de mes souches de *N. tetrasperma* obtenues ([4]), ([5]) par traitement prolongé à l'acide indol-β-acétique (AIA) se développaient bien dans un milieu synthétique simple gélosé, sans biotine exogène. Les faits ci-dessus ne suffisent toutefois pas pour garantir la supposition que les souches en question pourraient être des « mutants » faisant exception. Ceci, parce que j'avais aussi remarqué ([6]) que la souche sauvage, d'où dérivaient les précédentes, pouvait également croître sans biotine exogène et surtout, parce que ce corps est très souvent utilisé dans le laboratoire et que des doses aussi faibles que 0,25 μg/l ont déjà été signalées comme actives. On pouvait donc craindre la présence accidentelle de faibles doses de biotine. Pour essayer d'élucider certaines des questions qui se posaient à la suite des observations préliminaires, j'ai repris l'expérimentation en m'entourant cette fois de précautions supplémentaires.

En premier lieu, six souches de *N. tetrasperma* ont été expérimentées : 1° *Sauv.* : souche monospore obtenue à partir d'un asque tétrasporé de la souche du Muséum 813; 2° *Sauv.* (+) : provenant d'une microconidie de la souche monospore précédente; 3° *Sauv.* (—) : de même origine; 4° *M* 1 (—) : souche autostérile obtenue, par traitement à l'AIA, de la souche autofertile *Sauv.*; 5° *M* 2 (—) : obtenue comme *M* 1 (—), mais se différenciant d'elle par certains caractères; 6° *M* 3 : de même origine que les deux dernières, elle est « non conidienne » dans farine-glucose-agar Difco, autostérile et non compatible avec la souche *Sauv.* (+) ou *Sauv.* (—).

En second lieu, tous les récipients utilisés ont été lavés au sulfochromique et la gélose soigneusement purifiée par pyridine-alcool. Le milieu conte-

nait, par litre d'eau bidistillée dans du pyrex, les sels minéraux préconisés par Westergaard et coll. [7] plus 30 g de glucose. Le pH était ramené à 6 et pour les contrôles, 5 μg/l de biotine étaient ajoutés. Dans chaque fiole Erlenmeyer, 20 ml de milieu étaient introduits et des morceaux de filalents de 3×3 mm, débarrassés autant que possible du substratum gélosé, ont été inoculés dans le milieu gélosé et non gélosé. Dans des séries parallèles, une goutte de suspension de conidies était ajoutée, sauf pour les souches *M* 1 et *M* 3 qui n'en donnaient pratiquement pas. Toutes les cultures ont été maintenues immobiles dans une chambre obscure à 23° C et chaque fois que cela a été possible, les poids secs ont été déterminés les 7$^e$, 10$^e$ et 30$^e$ jours. Sous ces diverses conditions, le temps de latence, la vitesse de croissance et, pour la souche autofertile, le taux et la maturité des périthèces formés, montraient, bien entendu, de légères différences. Pour éviter des répétitions et faute de place, seul le comportement des cultures dans le milieu liquide et provenant des inoculats de filaments sera indiqué.

Les poids individuels de toutes les répliques de deux souches sont consignés, à titre d'exemple, dans le tableau I et les poids moyens des six souches expérimentées portés dans le tableau II.

TABLEAU I.

*Croissance individuelle (p. s. au 10$^e$ jour, en milligramme, des deux souches de* N. tetrasperma *cultivées avec ou sans biotine exogène.*

| Souches. | Biotine (μg/l). | Cultures individuelles. I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. | VIII. | IX. | X. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Sauv*.................... | 0 | 67 | 73 | 76 | 82 | 83 | 85 | 85 | 86 | 86 | 89 |
| | 5 | 65 | 76 | 78 | 81 | 85 | 88 | 89 | 90 | 91 | 102 |
| *M* 1 (—)................ | 0 | 25 | 28 | 31 | 32 | 33 | 33 | 35 | 36 | 37 | 46 |
| | 5 | 32 | 33 | 37 | 38 | 39 | 39 | 40 | 42 | 43 | 52 |

TABLEAU II.

*Poids secs en milligrammes (moyennes de dix cultures) de six souches de* N. tetrasperma *cultivées avec ou sans biotine exogène.*

| Souches. | Sans biotine. 7 jours. | 10 jours. | 30 jours. | Plus biotine (5 μg/l). 7 jours. | 10 jours. | 30 jours. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Sauv*.................... | 68 | 81 | 86 | 70 | 84 | 89 |
| *Sauv*. (+).............. | 48 | 62 | 77 | 49 | 69 | 71 |
| *Sauv*. (—).............. | 40 | 51 | 65 | 44 | 52 | 76 |
| *M* 1 (—)................ | 24 | 33 | 37 | 29 | 39 | 72 |
| *M* 2 (—)................ | - | 98 | 124 | - | 93 | 105 |
| *M* 3..................... | 3 | 8 | - | 18 | 29 | - |

Outre les conclusions fondamentales que les poids secs obtenus autorisent, un certain nombre de faits méritent également d'être retenus.

Nous trouvons, par exemple, comme dans d'autres cas ([5]), que la croissance des souches *M* 1, *M* 2 et *M* 3 diffère sensiblement de celle de la souche *Sauv.* dont elles dérivent. Par ailleurs, le fait que la croissance de la souche *Sauv.* autofertile est nettement supérieure à celle des souches *Sauv.* (+) et *Sauv.* (—) appuie l'hypothèse de Dodge ([8]) relative à la vigueur hétérocaryotique. Je signalerai enfin que dans ces expériences, la souche *Sauv.* a fructifié abondamment sans biotine exogène et que lorsque ce corps était ajouté, ni le nombre de périthèces, ni celui des ascospores mûrs n'était augmenté d'une façon significative. Mais au cours de répétitions ultérieures, chaque fois qu'un petit nombre d'ascospores mûrs était formé sur les cultures développées sans biotine exogène, le nombre de ces organes était sensiblement plus élevé sur les cultures qui avaient reçu de la biotine.

De l'ensemble de ces données, quelques conclusions peuvent être formulées dès à présent.

1° Une souche sauvage de *N. tetrasperma* et les souches homocaryotiques pour le sexe, isolées à partir d'elle, se développent normalement dans un milieu minimal sans biotine exogène. Il en est de même pour deux nouvelles souches obtenues de la souche sauvage par traitement prolongé à l'AIA. La biotine accélère la croissance d'une troisième souche nouvelle, *M* 3, mais ne parvient cependant pas à lui conférer la croissance de la souche sauvage dont elle dérive.

2° Si, après vérification, plusieurs souches de *Neurospora* actuellement utilisées croissent également sans biotine exogène, des économies en argent et surtout en temps en résulteront.

3° Le croisement des souches qui nécessitent de la biotine préformées avec celles qui se développent sans biotine exogène, nous permettra peut-être de mieux connaître le métabolisme de ce corps.

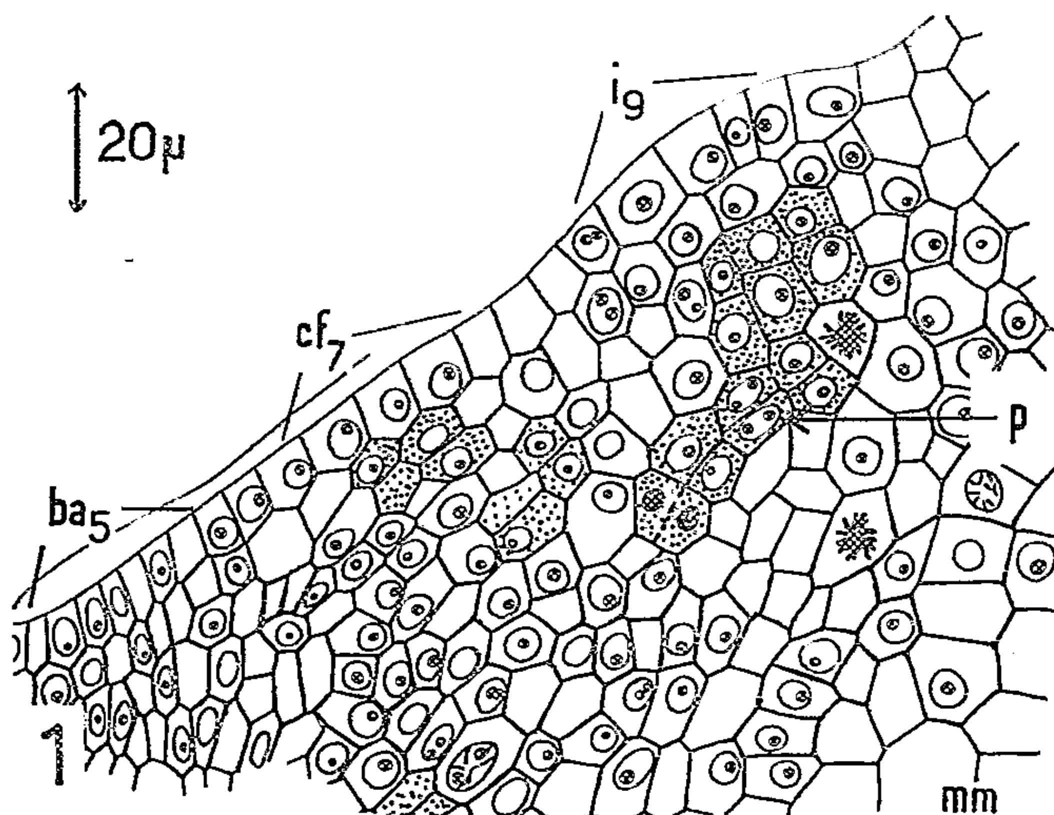
(*) Séance du 22 février 1960.

([1]) BUTLER et al., *Science*, N. Y., 94, 1941, p. 262.
([2]) NASON et al., *Biol. Chem.*, 188, 1951, p. 397.
([3]) GIRBARDT, *Flora*, 139, 1952, p. 417.
([4]) NYSTERAKIS, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1331.
([5]) NYSTERAKIS, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1354 (*lire* dans le tableau de cette Note : cm/24 h *au lieu de :* mm/ 24 h).
([6]) NYSTERAKIS, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 143.
([7]) WESTERGAARD et al., *Amer. J. Bot.*, 34, 1947, p. 573.
([8]) DODGE, *Bull. Torrey Bot. Club*, 69, 1942, p. 75.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Zonation apicale et origine du procambium dans les rameaux d'*Acer pseudoplatanus. Note de M[lle] Anne-Marie Catesson, présentée par M. Lucien Plantefol.

Chez le Sycomore, les feuilles et leurs procambiums apparaissent presque en même temps dans l'apex; cette précocité ne laisse pas observer de prodesmogène annulaire. Les cellules procambiales, ainsi que celles de l'anneau initial, sont très riches en ribonucléoprotéines (RNP) et contrastent avec la zone apicale axiale pauvre en RNP, mais contenant des plastes amylifères.

Le méristème apical du Sycomore entre en repos dès septembre, dans des bourgeons comportant sept paires d'écailles et quatre paires d'ébauches foliaires. Notre étude a commencé vers la mi-mars, lorsqu'il reprend son activité. Nous avons recherché, d'une part les rapports chronologiques entre l'apparition du procambium et l'initiation des paires de feuilles (phyllotaxie opposée décussée) et, d'autre part, la répartition des ribonucléoprotéines (RNP) et de l'amidon dans l'apex et ses productions.



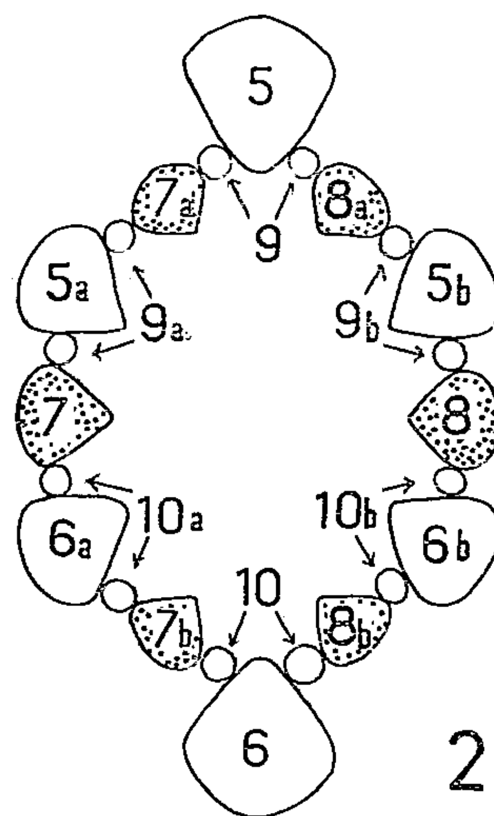




Fig. 1. Fig. 2.

*Acer pseudoplatanus.*

Fig. 1. — Coupe longitudinale d'apex montrant l'initiation précoce du procambium *p* sous l'initium de la feuille 9 (*i* 9). Les cellules venant de manifester une activité péricline sont marquées en grisé. *cf* 7 : corne foliaire de la feuille 7; *ba* 5 : futur bourgeon axillaire de la feuille 5; *mm* : méristème médullaire. Navachine-Hématoxyline (G × 2 000).

Fig. 2. — Schéma de la disposition des faisceaux et cordons dans la tige à environ 200 µ sous le sommet de l'apex. 5 à 10 : traces médianes, 5 *a*, 5 *b* à 10 *a*, 10 *b* : traces latérales des feuilles 5 à 10.

L'initiation foliaire débute par des mitoses péricIines dans les deuxième et troisième assises cellulaires sur les flancs de l'apex. Très peu après, on observe d'autres mitoses périclines plus profondes, abondantes tout le long du trajet du futur cordon procambial (*fig.* 1). L'initium et les pre-

mières cellules procambiales, plus étroites que leurs voisines, sont donc presque simultanément reconnaissables, l'ensemble se différencie d'emblée comme un tout. Ces faits, confirmés par l'examen des coupes transversales, indiquent qu'il n'y a pas, dans cette espèce, un anneau de prodesmogène au sens strict (méristème réservé à cellules isodiamétriques) puisque, au-dessous de l'insertion des feuilles sur la tige, se trouve un procambium médian reconnaissable dès qu'existe l'initium.

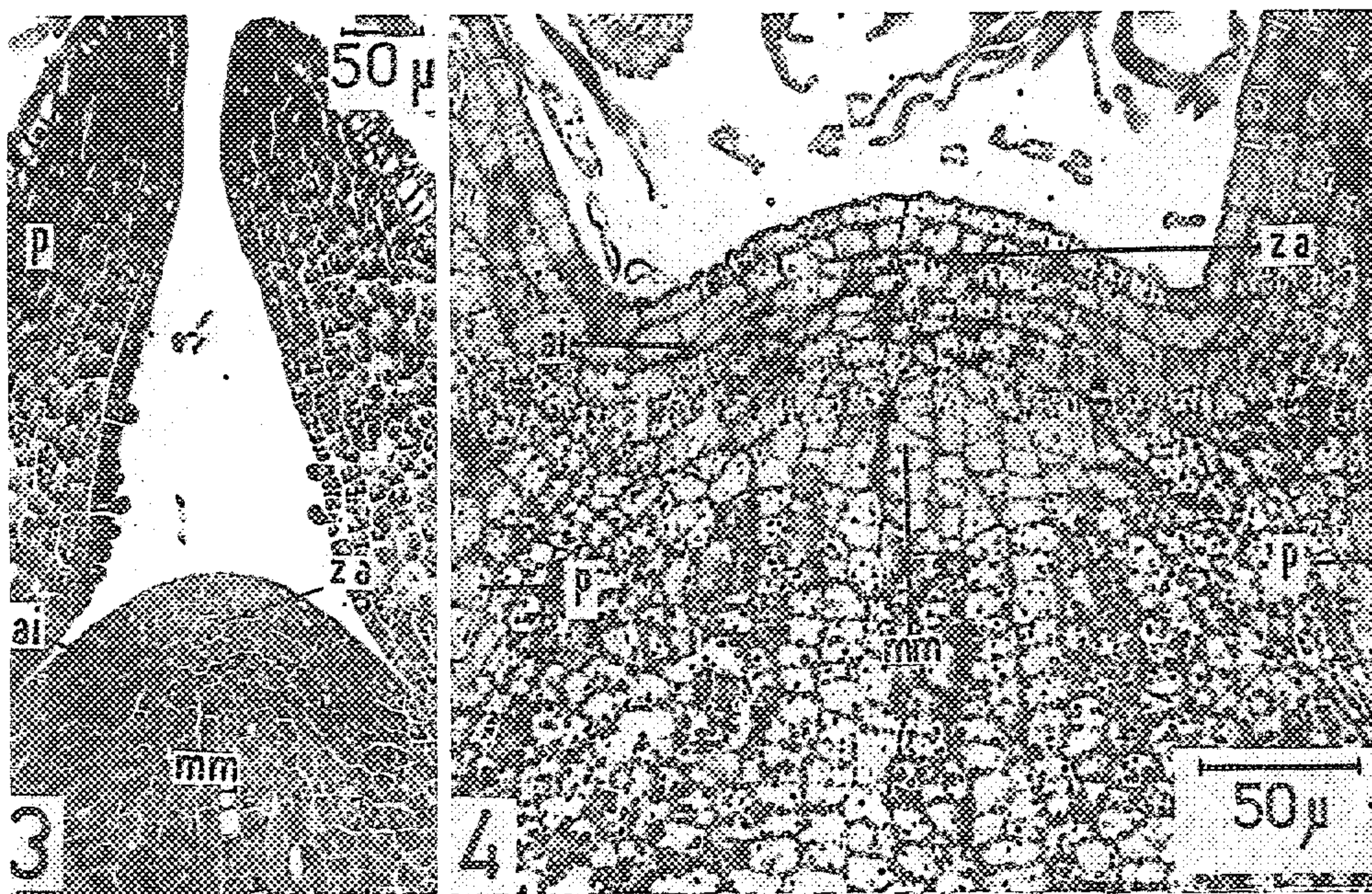



Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Coupes longitudinales d'apex.
*ai* : anneau initial; *za* : zone apicale; *mm* : méristème médullaire; *p* : procambium.
Fig. 3. — Coupe traitée au vert de méthyle-pyronine, montrant la répartition des RNP, (G × 150).
Fig. 4. — Regaud-Mac Manus; les grains d'amidon sont visibles sur la photographie sous forme de points noirs. Les zones riches en amidon sont celles qui se révèlent, sur la figure 3, pauvres en RNP et inversement (G × 300).

Les deux cordons latéraux, qui, avec ce procambium médian, constituent une trace trifasciculée, se forment un peu après dans les cornes foliaires, pendant que se développent les primordiums. Chaque cordon s'accroît ensuite en longueur et en épaisseur par de nombreuses divisions à la fois des cellules procambiales et des cellules périphériques plus différenciées. Au cours du plastochrone suivant celui de l'initiation, les premiers vaisseaux et tubes criblés apparaissent dans chacun des trois cordons d'une même feuille. Les faisceaux sont constitués avant la formation de la paire d'initiums immédiatement superposée.

Le trajet des traces foliaires et leur raccordement avec celles des feuilles

inférieures, tels qu'on peut les observer sur coupes transversales, sont résumés par la figure 2. Chacun des trois cordons des ébauches 9 et 10 se divise en deux lorsqu'il arrive au-dessus de l'insertion des faisceaux des feuilles 5 et 6. On voit alors 24 pôles de différenciation et ce nombre se retrouve de façon constante dans les tiges adultes. Ainsi, moins de 200 μ au-dessous de l'apex, les faisceaux et les cordons procambiaux forment un cercle complet. Lorsque le cambium se différenciera, il constituera d'emblée un anneau continu.

Une partie du matériel ayant servi à cette étude a été traitée par le test de Brachet (*fig.* 3). Cette technique montre une teneur maximale en RNP dans les cellules des flancs de l'apex, des primordiums et du procambium. Le sommet apical contraste, par sa faible coloration, avec les territoires qui l'enserrent et qui constituent l'anneau initial. Le méristème médullaire et les soubassements foliaires présentent des caractères intermédiaires entre ceux de ces deux régions. Cette zonation se retrouve en observant la répartition de l'amidon dans l'apex à l'aide des réactions de Guilliermond et de Mac Manus (*fig.* 4). Ces procédés montrent qu'il existe, au printemps, des plastes amylifères dans la zone apicale axiale du Sycomore, ainsi que dans la partie profonde du méristème médullaire, le parenchyme de la tige et des ébauches foliaires. L'amidon est, au contraire, beaucoup moins abondant, ou inexistant, dans les régions riches en RNP.

L'étude cytologique de ces divers territoires nous permettra bientôt de vérifier ces données histochimiques et de préciser l'évolution des cordons procambiaux.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Éricacées. Développement de l'embryon chez l'*Erica Tetralix *L.* Note (*) de Mme **Marie Veillet-Bartoszewska**, présentée par M. René Souèges.

L'*Erica Tetralix* se rattache au type embryonomique du *Samolus Valerandi* qui caractérise également tous les représentants déjà étudiés de la famille des Éricacées. Ces espèces présentent donc bien une parenté profonde malgré les caractères distinctifs bien tranchés des sous-familles auxquelles elles appartiennent.

Les lois de l'embryogénie, chez les Éricacées, ont été définies pour la première fois par R. Souèges chez le *Pyrola rotundifolia* L. ([1]), qui se rattache au type embryonomique du *Samolus Valerandi* L. ([2]). A ce même type, appartiennent toutes les espèces d'Éricacées dont l'étude embryogénique nous a permis d'obtenir des résultats précis et complets ([3]) : le *Rhododendron ferrugineum* L., le *Vaccinium Myrtillus* L. et le *Gaultheria Shallon* Pursch. Ces espèces se rangent respectivement dans trois des quatre sous-familles établies par O. Drude ([4]) parmi les Éricacées : les Rhododendroïdées, les Vaccinioïdées et les Arbutoïdées. Aucune recherche embryogénique précise n'a jusqu'ici été menée à bien sur des représentants de la quatrième sous-famille, celle des Éricoïdées; c'est pourquoi l'étude du mode de développement de l'embryon, chez une espèce telle que l'*Erica Tetralix* L., par exemple, nous a semblé nécessaire. Notre matériel provient du Jardin botanique de la Faculté de Pharmacie de Paris.

Les figures 1 à 3 montrent la formation de la tétrade *première* en $C_2$ à partir des éléments *ca* et *cb* du proembryon bicellulaire (*fig.* 1). En 4 et 5, nous assistons, dans les cellules issues de *ca* qui forment la tétrade *seconde* en $A_2$, à des divisions plus précoces que dans les éléments issus de *cb*; ces derniers constituent seulement deux (*fig.* 3 à 7), puis trois (*fig.* 8, 9 et 11) cellules superposées, qui représentent la partie inférieure d'un suspenseur filiforme dont la base se résorbe rapidement. L'*Erica* appartient ainsi à la 2e période de la classification embryogénique, puisque les éléments issus de *cb* ne prennent aucune part à la construction de l'embryon proprement dit.

Quatre quadrants circumaxiaux se forment par bipartition des deux éléments de l'étage supérieur *cc*, de la tétrade seconde (*fig.* 6 à 8); chaque quadrant se divise ensuite en deux cellules superposées (*fig.* 9 et 10) pour former deux étages d'octants, *l* et *l'* (*fig.* 11). Les octants supérieurs, *l*, donnent naissance à la partie cotylée *sensu lato*, *pco*; la première division dans cet étage peut isoler d'emblée le dermatogène (*fig.* 12, 13 *à dr.* et 15), comme chez le *Rhododendron* et chez le *Vaccinium*, mais ce n'est pas toujours le cas. Ainsi, sur les deux coupes successives du même embryon dessinées en 13 et 14, on observe cette cloison péricline sur un seul des quatre octants (*fig.* 13 *à dr.*); deux autres sont divisés transversalement (*fig.* 13 *à g.* et 14 *à dr.*), tandis que le dernier est encore indivis (*fig.* 14 *à g.*). Les octants inférieurs, *l'*, engendrent la région hypocotylée, *phy*; les trois histogènes s'individualisent souvent de façon très précoce, alors que l'étage n'a encore qu'une seule couche de cellules (*fig.* 16, 18, 19 *à g.*, 20 et 21), mais il peut y avoir une division transversale préalable des éléments de *l'* (*fig.* 22).

La cellule intermédiaire, *m*, de la tétrade seconde se divise en deux (*fig.* 7, 9) puis en quatre cellules circumaxiales (*fig.* 10 à 17); des cloisons périclines (*fig.* 18, 19) délimitent ensuite, vers l'extérieur, le dermatogène, et, autour de l'axe, un groupe de quatre cellules qui donnent naissance aux initiales de la stèle et de l'écorce au sommet radiculaire; *ces*

*initiales s'individualisent le plus souvent d'emblée par une seule cloison oblique* (*fig.* 21, 22 *à g.*, 23 *à dr.*, 24), ce qui indique un haut degré de spécialisation comme l'a fait remarquer R. Souèges ([5]); parfois aussi, leur mode de formation est moins évolué : première cloison transversale (*fig.* 23 *à g.*) ou même verticale (*fig.* 22 *à dr.*). Nous avons déjà remarqué ces trois modes de formations des initiales chez le *Rhododendron* et chez le *Gaultheria*, tandis que la cloison oblique n'a pas été observée chez le *Vaccinium*.

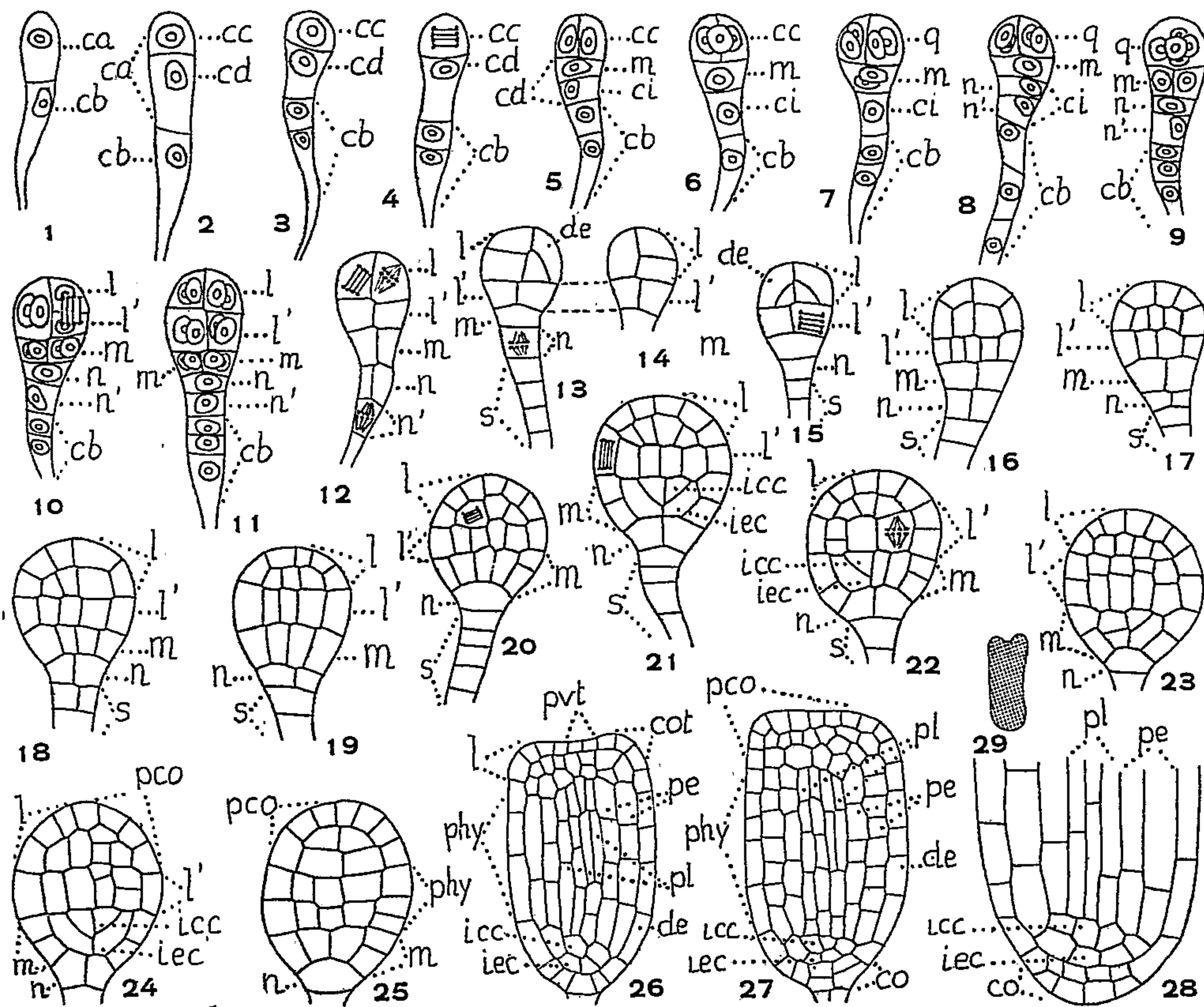


Fig. 1 à 29. — *Erica Tetralix* L. Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellules, apicale et basale, du proembryon bicellulaire; *cc* et *cd*, cellules-filles de *ca*; *m* et *ci*, cellules-filles de *cd*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *q*, quadrants; *l*, octants supérieurs qui engendrent la partie cotylée *sensu lato*, *pco*; *l'*, octants inférieurs qui engendrent la région hypocotylée, *phy*; *pvt*, épicotyle; *cot*, cotylédon; *co*, coiffe; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *s*, suspenseur. En 13 et 14, deux coupes successives du même embryon; en 29, schéma de l'embryon dont la base est figurée en 28 (G × 410, *fig.* 1 à 25; 260, *fig.* 26 à 28; 40, *fig.* 29).

La cellule inférieure, *ci*, de la tétrade seconde donne naissance à deux éléments superposés, *n* et *n'* (*fig.* 8, 9, 10, 11). L'élément inférieur, *n'*, se divise transversalement (*fig.* 12) et forme une file de cellules qui constitue la partie supérieure du suspenseur. L'élément *n* donne généralement naissance à deux (*fig.* 12), puis quatre cellules juxtaposées qui sont à l'origine de la coiffe, d'ailleurs très peu développée. Parfois aussi, comme chez le *Rhododendron*, *n* se divise transversalement (*fig.* 13) et sa moitié supérieure, seule, donne naissance à l'assise calyptrogène, tandis que sa moitié inférieure contribue à la formation du suspenseur.

Cette analyse précise des stades successifs du développement de l'embryon, chez l'*Erica Tetralix*, nous montre qu'il reproduit dans ses moindres

détails celui de l'embryon du *Rhododendron ferrugineum*, sauf en ce qui concerne la formation précoce du dermatogène de la région cotylée, ce qui n'est pas toujours de règle ici. Comme le *Rhododendron*, l'*Erica* appartient au mégarchétype III, dans la 2e période de la classification embryogénique, et se rattache au type du *Samolus Valerandi*. Ce même mode de développement se retrouve chez toutes les Éricacées étudiées jusqu'ici : le *Pyrola rotundifolia*, que O. Drude classe d'ailleurs dans une autre famille, le *Vaccinium Myrtillus*, qui, suivant certains auteurs, appartient aussi à une famille distincte, le *Gaultheria Shallon*, le *Rhododendron ferrugineum* et maintenant l'*Erica Tetralix*. Ainsi, dans l'état actuel de nos connaissances, les représentants des différentes sous-familles d'Éricacées offrent tous le même type embryonomique, ce qui confirme leur parenté profonde, en dépit des caractères de morphologie externe qui les distinguent nettement les uns des autres.

(*) Séance du 22 février 1960.

(1) *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 635.

(2) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 145.

(3) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1952; 246, 1958, p. 824; 248, 1959, p. 720.

(4) *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, Leipzig, 4, nº 1, 1897.

(5) *Embryogénie et classification*, 2, Hermann et Cie, 1939, p. 70.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Interactions de l'acide gibbérellique et de l'acide indolacétique dans la germination du pollen de Tulipe.* Note de M. **Pierre Laboureur**, présentée par M. Roger Heim.

L'acide gibbérellique permet la germination du pollen de Tulipe dans certaines limites de concentration; l'acide indolacétique ne peut, à lui seul, déterminer cette germination quelle que soit la dose employée. Lorsque les deux hormones agissent ensemble, l'acide indolacétique peut, selon la dose, stimuler ou inhiber l'activité de l'acide gibbérellique.

C. Chandler (1), Y. Kato (2), ont montré que la germination de différents pollens pouvait être augmentée ou provoquée par l'acide gibbérellique (A. G.), ce produit agissant à la fois sur le pourcentage de germination et sur l'allongement du tube pollinique.

Nous savons, d'autre part, par les travaux de P. F. Smith (3), T. Loo et T. Hwang (4) que la germination du pollen est stimulée par l'acide indolacétique (A. I. A.) qui, comme l'A. G.. agit à la fois sur le pourcentage de germination et sur l'allongement du tube pollinique.

Par ailleurs, il ressort des travaux de l'École Britannique dirigée par P. W. Brian (5) que l'A. G. ne peut agir qu'en présence d'auxines, et qu'il interviendrait dans la croissance des végétaux en neutralisant un ou des inhibiteurs de l'activité auxinique, c'est-à-dire finalement, en augmentant la quantité d'auxines utilisable par la plante.

Partant de ces données nous avons étudié l'action de A. G. puis celle de A. I. A., enfin celle des deux hormones réunies sur la germination du pollen de Tulipe. Nous exposerons essentiellement les résultats concernant les pourcentages de germination, car il y a généralement parallélisme entre ces résultats et ceux relatifs à l'allongement des tubes polliniques.

*Méthodes.* — Les essais ont été réalisés sur lames gélosées, en chambre humide, à l'obscurité, à 27°, avec une durée d'incubation de 5 h. Le milieu étant additionné de 10 % de saccharose, concentration qui correspond à l'activité optimale de l'A. G. dans les conditions de l'expérience (l'activité de l'A. G. augmente avec le pouvoir osmotique du milieu entre 3 et 10 % de saccharose, puis diminue au-delà de 15 %).

*Résultats :*

*Pourcentages de germination.*

(Les doses d'acide gibbérellique et d'acide indolacétique sont exprimées en microgrammes par millilitre.)

| | | Acide gibbérellique. | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0. | 20. | 50. | 100. | 200. | 300. | 400. | 500. | 600. |
| Acide indolacétique | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,3 | 4 | 13,5 | 8,1 | 3,6 | 0 |
| | 1 | 0 | 0 | 0,4 | 1 | 5,7 | 8,3 | 4 | 0 | – |
| | 5 | 0 | 0 | 0,4 | 0,8 | 6,8 | 7 | 1 | – | – |
| | 50 | 0 | 0 | 0,9 | 2,3 | 2,3 | 0,2 | 0 | – | – |
| | 100 | 0 | 0 | 1,2 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | – | – |
| | 200 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | – | – |

Cette expérimentation a été réalisée avec du pollen appartenant à un lot homogène dont on a vérifié la constance du pouvoir germinatif à chaque série d'essais; chaque essai a été effectué avec quatre lots de pollen, et chaque série d'essais répétée cinq fois.

Les résultats indiqués ci-dessus correspondent au pourcentage moyen de germination pour les cinq séries d'essais.

1° *Action de A. G.* — Les témoins sans A. G. ne germent pas; le pourcentage de germination augmente de 50 à 300 μg, 300 μg correspondant à l'optimum d'activité; à partir de 400 μg l'activité diminue, l'inhibition étant complète pour 600 μg.

2° *Action de A. I. A.* — Quelle que soit sa dose l'A. I. A. ne peut, à lui seul, provoquer la germination du pollen, même en faisant varier le pouvoir osmotique du milieu depuis 3 jusqu'à 15 % de saccharose. Outre les doses d'A. I. A. indiquées sur le tableau, nous avons fait des essais avec 0,005, 0,05, 0,1, 0,5 et avec 500 μg.

3° *Influence de A. I. A. sur l'activité de A. G.* — Cette action est complexe.

*a.* L'A. I. A., à des doses comprises entre 1 et 100 μg [6] peut stimuler l'action de A. G., à condition que A. G. soit au-dessous de sa dose optimale, c'est-à-dire pratiquement pour les doses d'A. G. comprises entre 50 et 200 μg/ml.

*b.* A. I. A. à la dose de 100 μg se montre stimulant pour 50 μg de A. G., puis inhibiteur partiel ou total pour les doses supérieures; aux doses égales ou supérieures à 200 μg, A. I. A. est toujours inhibiteur quelle que soit la teneur du milieu en A. G.

*c.* En présence de doses de A. G. égales ou supérieures à l'optimum, A. I. A. se montre inhibiteur à des doses d'autant plus faibles que la teneur du milieu en A. G. est plus élevée.

*Discussion.* — Il ressort des résultats ci-dessus que A. I. A. est incapable à lui seul de provoquer la germination du pollen, alors que cette germination peut être obtenue avec A. G. seul.

A. I. A. pour des doses égales ou inférieures à 100 μg peut stimuler l'action de A. G., mais cette stimulation reste limitée et ne permet jamais d'obtenir des pourcentages de germination aussi élevés que ceux qui correspondent à la dose optimale de A. G. employé seul.

Dans ces essais A. G. est le facteur limitant de l'activité de A. I. A., de même que le pouvoir osmotique du milieu est le facteur limitant de l'activité de A. G.

En dehors de ces résultats, qui correspondent aux pourcentages de germination, divers essais, dont le détail ne peut être rapporté ici, nous ont montré qu'on aboutissait à des conclusions comparables en étudiant les phénomènes d'élongation des tubes polliniques.

Donc, en ce qui concerne ce pollen, et dans les limites de l'expérience, ces résultats ne paraissent pas confirmer la théorie de Brian.

Par contre, on ne peut, *a priori*, exclure l'hypothèse selon laquelle A. G. serait stimulant aux faibles doses, par son action propre, mais deviendrait inhibiteur aux fortes doses, peut-être en tant que source ou précurseur de A. I. A. La structure chimique de ces deux hormones n'est pas sans analogie et la transformation biochimique de A. G. en A. I. A. ne sortirait pas des limites de la vraisemblance. Des études sont actuellement en cours pour vérifier cette hypothèse.

(1) C. CHANDLER, *Contrib. Boyce Thomson Inst.*, 19, nº 2, 1957, p. 215.
(2) Y. KATO, *Bot. mag.*, 117, 1955-1956, p. 117.
(3) P. F. SMITH, *Amer. J. Bot.*, 29, 1942, p. 55.
(4) T. LOO et T. HWANG, *Amer. J. Bot.*, 31, 1944, p. 356.
(5) P. W. BRIAN et HG. HEMMING, *Ann. Botany*, 22, 1958, p. 1.
(6) Pour certains pollens de Tulipe on constate déjà une action stimulante de l'A. I. A. pour des doses inférieures à 1 μg/ml.

(*Laboratoires de la Société d'Études et d'Applications biochimiques, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Présence dans les filaments de* Fusarium vasinfectum *de substances faisant disparaître chez* Nectria galligena *l'inhibition de croissance provoquée par l'auxine.* Note (*) de M^me **Simonne Jerebzoff-Quintin**, transmise par M. Henri Gaussen.

L'extrait des filaments de *F. vasinfectum* contient des substances capables de lever l'inhibition de croissance provoquée par l'auxine chez le test *N. galligena*. Une quantité de 0,270 mg/l d'extrait *brut*, sans action propre sur la croissance du test, lève l'inhibition provoquée par 20 mg/l d'AIA.

Plusieurs hypothèses ont déjà été proposées pour expliquer la résistance élevée de certains organismes aux inhibiteurs et, en particulier, aux fortes doses d'acide indol-β-acétique (AIA) : faible perméabilité de la cellule, translocation très réduite des molécules au centre actif, inactivation de l'auxine dans le milieu ou dans la cellule, ou encore, possibilité pour les organismes en question de synthétiser un ou plusieurs métabolites capables d'antagoniser l'action inhibitrice des corps considérés.

Dans des travaux antérieurs ([1]), ([2]), j'avais pu établir que *Rhizopus nigricans* Ehr., dont la croissance reste inchangée en présence de doses très grandes d'AIA, contient dans ses filaments des « métabolites anti-auxines » dont l'un est la biotine.

Bouillenne ([3]) a montré que la croissance de *F. vasinfectum* n'est pas modifiée par les fortes doses d'AIA (1 g/l l'inhibe seulement temporairement). J'ai confirmé ces faits en cultivant ce champignon dans un milieu de base différent de celui de cet auteur. Puis j'ai voulu voir si les filaments de cet organisme renfermaient également une ou plusieurs substances susceptibles de lever l'inhibition de croissance provoquée par AIA chez le test *N. galligena*.

En conséquence, *F. vasinfectum* (souche n° 532 du Muséum national d'Histoire naturelle) était cultivé dans notre milieu habituel ([1]) non gélosé. Au 15^e jour après l'ensemencement les filaments étaient retirés et un extrait hydrosoluble était effectué par stérilisation à 105° C pendant 30 mn. Cet extrait était ensuite séché sous vide à 40° C. *N. galligena* était alors ensemencé simultanément dans le milieu de base contenant 0 à 160 mg/l d'AIA, et dans ces mêmes milieux enrichis de quantités différentes d'extrait (E/64, E/16, E/8, E/2, E, 2 E, 4 E, 8 E, 16 E, 32 E) ([4]).

Dans la figure 1 sont représentées : la croissance de *N. galligena* à diverses concentrations d'auxine (courbe *a*), l'action de l'extrait seul aux doses de 17,5 (E) à 560 (32 E) mg/l (courbe *b*), enfin la croissance de l'organisme en présence des deux produits utilisés (courbe *c*). On voit qu'aux doses employées, l'extrait exerce une forte accélération de la croissance du test. Fourni en même temps que l'AIA (5 à 160 mg/l), il lève

entièrement l'inhibition même lorsqu'elle atteint 90 %. Lorsque la dose d'auxine ne dépasse pas environ 40 mg/l, l'apport d'extrait semble conférer à l'organisme une croissance supplémentaire de celle résultant de l'extrait seul.

Il ressort de cette première série d'expériences que l'extrait a une action propre très élevée sur la croissance du test; il peut renverser entièrement l'action inhibitrice due à l'AIA. Mais précisément, à cause de sa grande activité sur la croissance, il devenait difficile de conclure sur les mécanismes mis en cause.

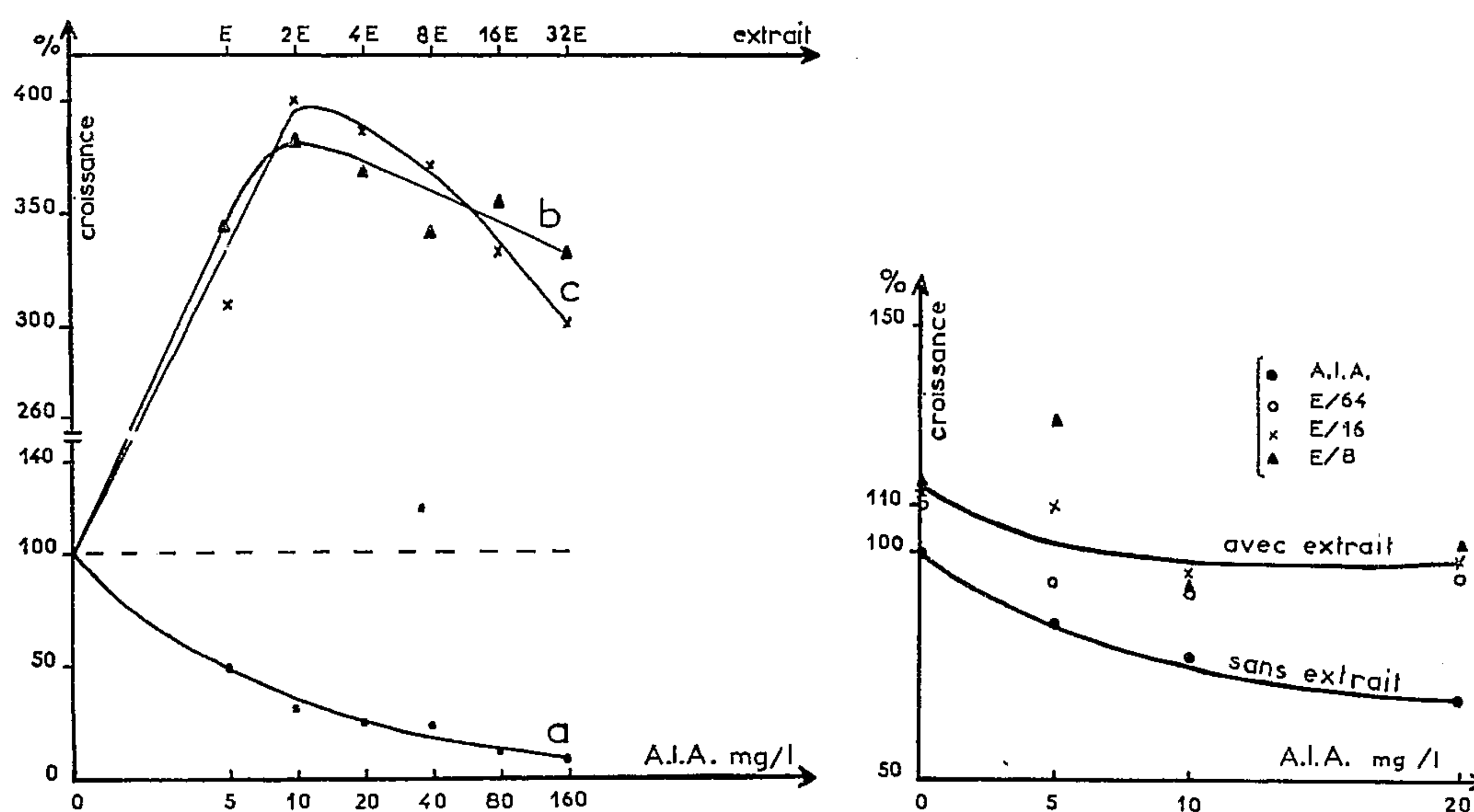



Fig. 1. — Croissance pondérale de *N. galligena* cultivé sur milieu de base (T) en présence ou non de AIA et avec ou sans extrait (âge des cultures : 15 jours). Courbe *a* : T + AIA; courbe *b* : T + extrait; courbe *c* : T + AIA + extrait. En ordonnées sont exprimés les pour-cent de la croissance par rapport au témoin (100). En abscisse, les valeurs de E (partie supérieure de la figure) et de AIA (partie inférieure de la figure) ont été inscrites suivant une échelle logarithmique; on a admis en raison des combinaisons effectuées que log E est l'équivalent de log 5.

Fig. 2. — Croissance pondérale de *N. galligena* (en pour-cent de celle du témoin : 100) cultivé sur milieu de base en présence ou non d'AIA et avec ou sans extrait (E/64, E/16, E/8). Age des cultures : 15 jours.

Aussi dans d'autres séries d'expériences, j'ai essayé de voir si des doses d'extrait, dépourvues d'action propre sur la croissance de l'organisme, pouvaient encore lever l'inhibition due à l'auxine.

Après avoir montré qu'avec 0,27 à 2,18 mg/l (E/64 à E/8) d'extrait, l'accélération de croissance de *N. galligena* ne dépasse pas 10 à 15 % (c'est-à-dire des valeurs à peine significatives), l'antagonisme de ces doses avec 5 à 20 mg/l d'AIA a été établi (*fig.* 2). De plus, un fait intéressant est apparu au cours de cette expérimentation et d'autres. L'interaction qui vient d'être mentionnée est beaucoup plus marquée lorsque la dose

d'auxine est supérieure à 20 mg/l. J'aurai certainement l'occasion de revenir sur ce point qui s'écarte plus ou moins du but de cette Note. Si l'on s'en tient aux données ci-dessus, il apparaît donc, qu'au moins pour certains rapports extrait/auxine, la levée de l'inhibition de croissance ne peut se justifier par la seule action positive de l'extrait sur la croissance de l'organisme. Mais, en raison de la composition complexe de l'extrait, il n'est pas possible pour le moment de savoir si les résultats obtenus sont dus uniquement à l'antagonisme entre un seul métabolite de l'extrait et l'auxine. Les expériences en cours nous permettront peut-être de répondre à cette question.

Cependant, dès à présent, on peut conclure qu'une ou des substances contenues dans les filaments de *F. vasinfectum* se comportent comme des « métabolites antiauxines » lorsque AIA exogène agit comme un antimétabolite chez *N. galligena*. En outre, l'ensemble de ces faits rapprochés de ceux déjà obtenus chez *Rh. nigricans* et chez *Neurospora tetrasperma* (5) appuie l'hypothèse que l'inégale résistance d'organismes aux fortes doses d'AIA pourrait avoir pour cause leurs différentes teneurs en « métabolites antiauxines ».

(*) Séance du 22 février 1960.

(1) S. QUINTIN, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2122.

(2) S. JEREBZOFF-QUINTIN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1337.

(3) R. BOUILLENNE et M. BOUILLENNE-WALRAND, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, classe Sciences, 5e série, 37, 1951, p. 557-566.

(4) La valeur E qui est de 17,5 mg correspond au poids d'extrait sec provenant des filaments d'une culture et demie. Il s'ensuit que E/64 est égal à 0,270 mg et 32E à 560 mg. En raison de l'activité légèrement différente du produit obtenu d'une extraction à l'autre, j'ai cru préférable de me servir ici de la valeur E.

(5) F. NYSTERAKIS, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1056.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la recherche des acides quinique et shikimique chez quelques Anacardiacées.* Note de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Les feuilles de *Pistacia Lentiscus* (Anacardiacées) épuisées par l'eau bouillante fournissent des solutions qui présentent, après défécation au sous-acétate de plomb, une déviation lévogyre importante : celle-ci n'est pas d'origine hétérosidique car l'action de l'émulsine ou l'hydrolyse acide ne la modifient guère. Par contre, la forte acidité des extraits au bicarbonate de sodium m'a fait penser à l'existence possible des acides quinique et shikimique.

Le présent travail a pour but de vérifier cette hypothèse chez le *P. Lentiscus* et quelques autres Anacardiacées : il comprend des dosages d'acidité libre hydrosoluble et des essais d'extraction sur les espèces les plus acides.

Les vingt Anacardiacées examinées se classent comme suit :

*Mangifera indica* L. (Manguier); *Anacardium occidentale* L.; *Pistacia atlantica* Desf.; *P. chinensis* Bge; *P. Lentiscus* L. (Pistachier Lentisque, Arbre au Mastic); *P. Terebinthus* L.; *P. vera* L. (Pistachier cultivé); *Schinus dependens* Orteg.; *S. latifolius* Engl.; *S. Molle* L. (Poivrier d'Amérique); *Lithræa Arœirinha* March.; *Cotinus Coggygria* Scop. (*Rhus Cotinus* L., Sumac Fustet); *Rhus canadensis* Marsh.; *R. chinensis* Mill. (*R. semialata* Murr.); *R. radicans* L.; *R. scytophylla* Eckl. et Zeyh.; *R. trilobata* Nutt.; *R. typhina* L. (Sumac de Virginie); *R. vernicifera* DC. (Vernis du Japon); *Semecarpus Anacardium* L. [1].

Les dosages d'acidité libre hydrosoluble ont été effectués sur les feuilles sèches par une méthode déjà décrite [2]. L'acidité est exprimée en grammes de $H_2SO_4$ pour 100 g de matériel sec.

Les cinq *Pistacia* et le *Lithræa* ont été remarqués par leur acidité élevée : pour les jeunes feuilles, en avril-mai, de 2,26 (*P. vera*) à 3,59 (*P. Terebinthus*); à ma connaissance, peu d'Angiospermes atteignent ce maximum. L'acidité est moindre chez le *Schinus dependens* (1,75) et le *Rhus chinensis* (1,62); elle est beaucoup plus faible chez toutes les autres espèces (de 0,51 à 1,12). Les écorces des jeunes rameaux sont toujours moins acides que les feuilles (*P. Lentiscus*, 0,97; *Lithræa*, 1,01).

Les variations de l'acidité au cours de la végétation ont été suivies dans quelques cas : *P. Lentiscus :* juillet (feuilles jeunes), 3,46; octobre, 2,53; février, 2,50; juillet (feuilles âgées d'un an), 2,08; les pH varient de 3,3 à 3,7. *P. vera* (feuilles caduques) : 15 mai, 2,26; 30 juin, 1,32; 15 août, 1,24; 30 septembre, 0,97; pH de 3,7 à 4,9. Ainsi, comme chez les Gymnospermes, l'acidité très élevée des jeunes feuilles ne tarde pas à diminuer dès la fin de leur croissance.

La défécation des liqueurs aqueuses par le sous-acétate de plomb donne des précipités abondants qui enlèvent une partie des acides. Après élimination du plomb et de l'acide acétique, les liqueurs déféquées ne renferment plus qu'une fraction de l'acidité initiale (de 8 à 47 %). Les acides quinique et shikimique qui s'y trouvent sont donc loin d'être les seuls acides existant à l'état libre dans les feuilles.

Les espèces à acidité initiale élevée fournissent souvent des liqueurs déféquées très lévogyres. Pour 100 ml = 100 g : *P. Lentiscus* (juillet), feuilles jeunes, — 26°; feuilles âgées, — 21°; *P. Terebinthus* (août), — 9° 30′; *Lithræa* (avril), — 11°. Les espèces à acidité faible sont peu lévogyres (*Cotinus*, — 3°) ou dextrogyres en raison de leur saccharose (*Anacardium*, + 4°; *Schinus Molle*, + 2°). Malgré son pouvoir rotatoire très élevé ($[\alpha]_D$ — 181°), l'acide shikimique calculé d'après l'acidité des liqueurs déféquées n'explique pas toujours leurs importantes déviations.

Les méthodes d'extraction et d'identification déjà décrites ([3]) ont été appliquées aux feuilles de neuf espèces appartenant à la tribu des Rhoïdées : quatre *Pistacia*, deux *Schinus*, *Lithræa*, *Cotinus* et *Rhus typhina*.

En juillet, les jeunes feuilles de *P. Lentiscus* ont fourni de l'acide quinique (cristallisation dans la liqueur acétonique d'épuisement) et de l'acide shikimique (par traitement de l'extrait déféqué). Ce dernier seul a été obtenu avec les feuilles âgées d'un an (Rdt 1,8 pour 100 g sec). Une autre extraction effectuée en février a fourni une cristallisation abondante d'acide shikimique dans la liqueur acétonique d'épuisement (Rdt brut 4 %). Le *P. Lentiscus* peut donc servir de source d'acide shikimique en toute saison.

Les rendements sont beaucoup plus faibles avec les autres espèces. Les *P. atlantica* et *P. Terebinthus* ont fourni les deux acides en avril-mai, l'acide shikimique seul en août (moins de 0,10 %). Ce dernier seul a été isolé du *P. vera* (0,20 à la fin de juin, 0 en octobre), du *Schinus dependens* (0,25 en janvier), du *S. latifolius* (moins de 0,02 en février) et du *Lithræa* (0,10 en janvier). Aucun acide n'a été obtenu avec le *Cotinus* et le *Rhus typhina* (juin). Ainsi, comme chez les Gymnospermes, l'acide quinique affecte surtout les jeunes feuilles, l'acide shikimique persiste après achèvement de leur croissance.

L'acide shikimique avait déjà été isolé des feuilles d'un Sumac (espèce non précisée) par Catravas et Kirby en 1948 ([4]); sa présence est vraisemblable dans d'autres espèces peu acides mais il s'y trouve sans doute en quantités trop faibles pour pouvoir être isolé.

Les Anacardiacées montrent quelques ressemblances avec les Conifères par leurs acides quinique et shikimique et leurs sécrétions oléorésineuses (mastic, térébenthine). La présence générale d'éthers méthyliques des inositols chez les Conifères m'a incité à rechercher ces substances chez quelques Anacardiacées. Les méthodes d'extraction (avec ou sans défé-

cation) ont été appliquées aux feuilles des neuf espèces traitées ci-dessus pour l'obtention des acides. Le *S. dependens* a fourni une très faible quantité d'un itol qui n'a pas pu être identifié (F 186°, ressemble au pinitol, mais leur mélange fond avec dépression). Les *Cotinus* et *Rhus typhina* ont fourni du *myo*-inositol (identification : F 224°, dérivé hexacétylé F 215°) et du saccharose cristallisé.

Ainsi, les Anacardiacées examinées ne semblent pas aptes à la méthylation de l'inositol; leurs analogies chimiques avec les Conifères peuvent résulter d'une similitude de certains mécanismes biogénétiques mais elles apparaissent comme très limitées. D'ailleurs, on ne connaît pas d'exemple de constitution chimique vraiment identique entre des groupes de plantes appartenant à des familles même peu éloignées.

*En résumé*, les substances suivantes ont été isolées à l'état pur : l'acide quinique des feuilles jeunes de trois espèces (*Pistacia*), l'acide shikimique des feuilles jeunes ou adultes de sept espèces (*Pistacia*, *Schinus*, *Lithræa*), le *myo*-inositol du *Cotinus Coggygria* et du *Rhus typhina*.

(1) La plupart des espèces étudiées proviennent des collections (serres) du Jardin des Plantes de Paris.

(2) V. PLOUVIER, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 41, 1959, p. 603.

(3) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1563.

(4) G. N. CATRAVAS et K. S. KIRBY, *J. Soc. Leather Trades Chemists*, 32, 1948, p. 155.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum National d'Histoire naturelle, Paris.*)

ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Progénèse expérimentale de Trématodes Microphallidés.* Note de M. **Jacques Rebecq**, présentée par M. Louis Fage.

On sait que la progénèse chez les Trématodes se définit comme un déclenchement de l'activité génitale chez la métacercaire, dernier type larvaire, représentant, généralement la forme infestante. Dans la majorité des cas la morphologie de la métacercaire est extrêmement voisine de celle de l'adulte mûr, les organes génitaux n'apparaissant que sous la forme d'ébauches plus ou moins accusées et les œufs étant absents de l'utérus qui est souvent peu visible; les larves progénétiques se reconnaissent donc à la présence d'œufs munis de leur coque. A. Buttner qui s'est attachée à l'étude des manifestations, de la signification et du déterminisme de la progénèse et à la démonstration de l'existence de cycles abrégés considère comme un état voisin de la progénèse celui des métacercaires de *Levinseniella pellucida* Jägerskiold 1907 observées par Balozet et Callot chez la crevette d'eau douce *Palæmonetes punicus* et capables de donner des adultes après passage de quelques heures dans l'intestin de souris blanches. A cette observation viennent s'en ajouter plusieurs autres faites par T. Ogata (1947) sur *Maritrema eroliæ* et *M. urayanensis*, Hunter et Chait (1952) sur *Gynæcotyla adunca*, H. Shibue (1953) sur *Maritrema kitanensis* qui montrent que, dans certaines conditions propres à l'ouverture du kyste (solution de pepsine acide) et à la culture *in vitro* (solution physiologique ou approchée), ces métacercaires peuvent très rapidement donner des vers adultes. Toutes ces espèces appartiennent à la famille des *Microphallidæ*.

La forte tendance à la progénèse que présente donc cette Famille se trouve à nouveau confirmée par l'étude expérimentale de métacercaires de *Microphallus papillorobustus* (Rankin, 1940) et de *Levinseniella tridigitata* Deblock, Capron et Biguet 1958.

Il s'agit de larves enkystées hébergées par des *Gammarus locusta* et des *Sphæroma hoockeri* abondants dans plusieurs étangs de Camargue (Caléjon, Vaccarès, Fournelet) et renfermant également, selon une proportion voisine des 100 %, des métacercaires de *Maritrema subdolum* Jägerskiold 1909. L'infestation est beaucoup moins intense pour *Microphallus papillorobustus* (50 % environ à raison de 10 à 15 kystes par Gammare) et beaucoup moins encore pour *Levinseniella tridigitata* (3 à 5 % à raison de 1 à 4 kystes par crustacé).

Les kystes de *Microphallus papillorobustus*, ovales, mesurent 0,32 mm sur 0,27 mm; la paroi, relativement fine, permet de voir par transparence les principaux organes : ventouses, branches intestinales, réceptacle séminal, prostate, papille mâle, vitellogènes qui sont déjà nettement indi-

vidualisés et compacts. Les kystes de *Levinseniella tridigitata*, sphériques, sont beaucoup plus gros; ils mesurent 0,5 mm en moyenne; la vessie et les vitellogènes très développés sont particulièrement visibles sous la paroi kystique.

Les métacercaires de ces deux espèces sont très avancées dans leur développement les organes génitaux ayant largement dépassé l'allure d'ébauches. La culture *in vitro* de ces larves dans de l'eau de mer diluée quatre fois à l'étuve à 38-40° donne des résultats particulièrement intéressants : tout d'abord, dans la moitié des cas, et sous l'influence de facteurs non encore précisés mais qui pourraient bien être, au moins en partie, l'action des bactéries, les kystes éclosent d'eux-mêmes libérant une métacercaire bien vivante et qui peut se maintenir ainsi pendant 40 à 48 h; d'autre part, et dans tous les cas, il y a déclenchement de l'activité génitale avec production d'un nombre important d'œufs pouvant aller jusqu'à 40, aussi bien chez la métacercaire libérée que chez la larve enfermée dans son kyste; l'apparition des œufs est extrêmement rapide puisque, dans certains cas, j'ai pu l'observer 4 h à peine après la mise en étuve. Il s'agit d'une véritable progénèse expérimentale d'autant plus accusée que je n'ai jamais remarqué de larves progénétiques chez les Gammares et les Sphæromes. Le passage à l'étuve, dans les mêmes conditions, de kystes de *Maritrema subdolum* n'a jamais provoqué, contre toute attente, l'apparition d'œufs chez ces larves.

Le développement expérimental des métacercaires de *Levinseniella tridigitata* n'a pu encore être obtenu, en raison probablement, du faible taux d'infestation des Gammares. L'identification ne laisse cependant aucun doute étant donné la concordance des caractères morphologiques de la forme murie *in vitro* après ouverture du kyste avec ceux donnés par Deblock, Capron et Biguet : taille, allure et disposition des organes génitaux et en particulier de l'organe copulateur, dimensions des œufs.

Par contre, le développement expérimental de *Microphallus papillorobustus* a pu être réalisé à plusieurs reprises chez des canetons ayant absorbé une grande quantité de Gammares; 20 h après le repas infestant on retrouve dans l'intestin postérieur des adultes ovigères dont les caractères concordent avec ceux donnés par Rankin : longueur, 0,73 mm; largeur, 0,36 mm; ventouse orale, 0,055 mm; ventouse ventrale, 0,065 mm; prépharynx, 0,04 mm; pharynx, 0,025 mm; œsophage, 0,17 mm; branches intestinales bien ouvertes mesurant 0,185 mm; testicules opposés situés immédiatement sous la ventouse ventrale; réceptacle séminal entre l'acetabulum et la bifurcation intestinale entouré de grosses cellules prostatiques; papille mâle très développée à gauche de la ventouse ventrale; ovaire à droite; vitellogènes en groupes compacts étalés latéralement et postérieurement aux testicules; utérus contourné, surtout postérieur, avec une boucle dépassant de chaque côté le niveau du bord antérieur des testicules; œufs de 0,02 sur 0,011 mm.

Dans la nature, *Microphallus papillorobustus* a été jusqu'à présent retrouvé en Camargue chez *Larus ridibundus*.

Ces recherches montrent que la tendance à la progénèse est particulièrement accusée dans la Famille des *Microphallidæ*, une « activation » de courte durée, dans des conditions expérimentales simples, suffisant à la provoquer; sous l'effet d'une modification artificielle du milieu, beaucoup de représentants de cette Famille montrent une propension très nette à l'établissement de cycles abrégés.

GÉNÉTIQUE BIOCHIMIQUE. — *L'opéron : groupe de gènes à expression coordonnée par un opérateur*. Note de MM. **François Jacob, David Perrin**, M^lle^ **Carmen Sanchez** et M. **Jacques Monod**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

L'analyse de différents systèmes bactériens conduit à la conclusion que dans la synthèse de certaines protéines (enzymatiques ou virales) un double déterminisme génétique intervient qui met en jeu deux gènes à fonctions distinctes : l'un (gène de structure) responsable de la structure de la molécule, l'autre (gène régulateur) gouvernant l'expression du premier par l'intermédiaire d'un répresseur [1]. Les gènes régulateurs identifiés jusqu'à ce jour présentent la propriété remarquable d'exercer un *effet pléiotrope coordonné*, chacun gouvernant l'expression de plusieurs gènes de structure, étroitement liés entre eux, et correspondant à des protéines-enzymes appartenant à une *même séquence biochimique*. Pour expliquer cet effet, il paraît nécessaire de supposer une entité génétique nouvelle, dite « opérateur », qui serait : *a*. adjacent à un groupe de gènes et commanderait leur activité; *b*. sensible au répresseur produit par un gène régulateur particulier [1]. En présence du répresseur, l'expression du groupe de gènes serait inhibée par l'intermédiaire de l'opérateur. Cette hypothèse conduit à des prédictions très distinctives concernant les mutations qui pourraient affecter la structure de l'opérateur. En effet :

1° Certaines mutations affectant un opérateur se traduiraient par la perte de la capacité de synthétiser les protéines déterminées par le groupe de gènes liés « coordonnés » par cet opérateur. Ces mutations simples se comporteraient comme des délétions physiologiques, et ne seraient complémentables par aucun mutant chez lequel l'un des gènes de structure de la séquence serait altéré.

2° D'autres mutations, entraînant par exemple une perte de sensibilité (affinité) de l'opérateur pour le répresseur correspondant, se traduiraient par la synthèse constitutive des protéines déterminées par les gènes coordonnés. Ces mutations constitutives, contrairement à celles qui résultent de l'inactivation de gènes régulateurs, seraient *dominantes* chez un diploïde hétérozygote, mais leur effet ne se manifesterait que sur les gènes situés en position *cis* par rapport à l'opérateur muté.

Nous avons étudié certaines mutations qui, affectant le métabolisme du lactose chez *Escherichia coli* K 12 et agissant à la fois sur la synthèse de la β-galactosidase et sur celle de la galactoside-perméase, semblaient pouvoir correspondre à des modifications de l'hypothétique opérateur. Rappelons que trois gènes distincts ont été reconnus dans ce système : 1° y, gène de structure de la galactoside-perméase; 2° z, gène de structure de la β-galactosidase, dont certains allèles permettent la synthèse d'une

protéine modifiée, Cz, enzymatiquement inactive, 3° i, gène de régulation synthétisant un répresseur spécifique pour le système. Ces trois gènes sont étroitement liés. Rappelons, en outre, que des bactéries diploïdes pour les gènes de ce groupe peuvent être obtenues par transfert de facteurs sexuels (F) ayant incorporé le fragment correspondant de génome bactérien (F-Lac) ([2]).

Unités de galactosidase et de protéine Cz [*cf.* ([3])] exprimées en pourcentage du résultat trouvé pour l'allèle localisé sur le chromosome chez les bactéries induites. Unités de perméase [*cf.* ([5])] en pourcentage du résultat trouvé chez les bactéries induites. nd, non décelable. L'excès du produit de l'allèle z localisé sur le facteur F-Lac semble indiquer la présence de plusieurs facteurs F-Lac par chromosome ([2]), ([3]).

| Génotype. | | Bactéries non induites. | | | Bactéries induites. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Chromosome. | F-Lac. | Galactosidase. | Protéine. Cz. | Perméase. | Galactosidase. | Protéine Cz. | Perméase. |
| $i^+o^+z^+y^+$ ............... | | $<1$ | – | nd | 100 | – | 100 |
| $i_3^-o^+z_4^-y^+$ | /F $i^+o^+z^+y^+$.... | $<1$ | nd | nd | 320 | 100 | 100 |
| $i_3^-o^+z_4^-y^+$ | /F $i^+o^cz^+y^+$.... | 36 | nd | 33 | 270 | 100 | 100 |
| $i^+o^+z_1^-y^+$ | /F $i^+o^cz^+y^+$.... | 110 | nd | 50 | 330 | 100 | 100 |
| $i^+o^+z^+y_R^-$ | /F $i^+o^cz_1^-y^+$.... | $<1$ | 30 | – | 100 | 400 | – |
| $i^+o^+z_1^-y^+$ | /F $i^+o^cz^+y_R^-$.... | 60 | – | nd | 300 | – | 100 |

A partir d'un diploïde $i^+z^-/F\text{-}i^+z^+$, des mutants constitutifs ($o^c$) ont été isolés. Par des recombinaisons et transferts appropriés, les différents génotypes diploïdes donnés dans le tableau ont été obtenus. On notera que les allèles $z_1^-$ et $z_4^-$ utilisés permettent la synthèse de protéines ($Cz_1$, $Cz_4$) inactives, dosables cependant en présence de β-galactosidase par voie immunochimique ([3]). On voit, d'après ce tableau, que chez les bactéries hétérozygotes pour o et pour z, la perméase ainsi que la galactosidase ou la protéine Cz sont partiellement constitutives, mais que seul l'allèle de z ou de y placé en *cis* par rapport à $o^c$ est exprimé constitutivement, l'allèle *trans* demeurant strictement inductible comme dans le génotype $o^+/o^+$. La mutation constitutive $o^c$ est donc pléïotrope, dominante, et son effet ne se manifeste qu'en position *cis*.

A partir de bactéries haploïdes de type sauvage, plusieurs autres mutants ont été isolés, chez lesquels un événement mutationnel apparemment simple entraîne la perte du pouvoir de synthétiser à la fois la perméase et la β-galactosidase. Ces mutants réversent au type sauvage à un taux de $10^{-7}$ à $10^{-8}$. Ils sont récessifs et ne sont complémentés ni par les mutants $z^-$, ni par les mutants $y^-$. L'analyse génétique montre que ces mutations ($o^0$) sont extrêmement liées aux mutations $o^c$, et qu'elles sont situées entre les loci z et i (eux-mêmes étroitement liés). L'ordre des loci dans le segment Lac est : TL...Pro...$\underbrace{\text{y-z-o-i}}_{\text{Lac}}$...Ad...Gal.

D'après leurs caractères, les mutations $o^0$ et $o^c$ paraissent affecter un élément génétique qui n'est pas exprimé par un produit cytoplasmique

*indépendant*. Les propriétés remarquables de ces mutations sont inexplicables selon la conception « classique » du gène de structure et les distinguent également des mutations affectant le gène régulateur i. Elles sont, en revanche, conformes aux prévisions tirées de l'hypothèse de l'opérateur. Plusieurs mutations défectives simples, à effet pléïotrope coordonné, et non complémentables, ont été décrites pour d'autres systèmes bactériens, en particulier pour le métabolisme du galactose ([4]). Nous suggérons que ces mutants pourraient affecter un opérateur.

L'hypothèse de l'opérateur implique qu'entre le gène classique, unité indépendante de fonction biochimique, et le chromosome entier, il existe une organisation génétique intermédiaire. Celle-ci comprendrait des *unités d'expression coordonnée* (*opérons*) constituées par un opérateur et le groupe de gènes de structure coordonnés par lui. Chaque opéron serait, par l'intermédiaire de l'opérateur, soumis à l'action d'un répresseur dont la synthèse serait régie par un gène régulateur (non nécessairement lié au groupe). La répression s'exercerait, soit directement au niveau du matériel génétique, soit au niveau de « répliques cytoplasmiques » de l'opéron. Cette hypothèse expliquerait la corrélation très généralement observée chez les bactéries entre association fonctionnelle et liaison génétique pour les systèmes enzymatiques séquentiels. Elle entraîne d'autres conséquences vérifiables, notamment que les enzymes d'une séquence gouvernée par un même opérateur ne pourraient pas être induites *séparément* ([6]).

([1]) F. Jacob et J. Monod, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1282.
([2]) F. Jacob et E. A. Adelberg, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 189.
([3]) D. Perrin, A. Bussard et J. Monod, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 778.
([4]) H. M. Kalckar, K. Kurahashi et E. Jordan, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 45, 1959, p. 1776.
([5]) H. W. Rickenberg, G. N. Cohen, G. Buttin et J. Monod, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 829.
([6]) Ce travail a bénéficié de subventions du « Jane Coffin Childs Memorial Fund » et de la « National Science Foundation ».

(*Services de Physiologie microbienne et de Biochimie cellulaire, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement et propriétés physicochimiques d'un nouvel antibiotique antifongique.* Note (*) de MM. **Thadée Staron** et **Albert Faivre-Amiot**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nos recherches sur les antibiotiques antifongiques nous ont amenés à isoler et à purifier à partir d'une culture d'actinomycète du genre Streptomyces une substance polyénique possédant un spectre d'activité très large contre les champignons pathogènes des plantes, des animaux et de l'Homme.

Nous exposons dans ce travail la marche suivie pour purifier cet antibiotique ainsi que ses propriétés physicochimiques. Les caractères biologiques du germe producteur et les propriétés fongicides de la substance excrétée seront décrites dans une autre publication.

Méthode de titrage. — L'*Endothia parasitica* a été choisie comme germe test. Le titrage des jus bruts a été réalisé selon la technique des cylindres et des dilutions. Par contre, en ce qui concerne les fractions obtenues au cours de la purification, elles ont été titrées par chromatographie sur papier Whatman n° 1 dans le système de solvants : propanol-pyridine-ammoniaque, 2 : 2 : 1, $R_f$ de l'antibiotique, 0,81 ([1]). En effet, au cours des fractionnements, nous nous sommes rapidement aperçus que les protéines et les impuretés du milieu de culture augmentaient considérablement l'activité de l'antibiotique.

Étant donné cette action synergique importante, les fractions pauvres en antibiotique, mais riches en impuretés étaient aussi actives que les fractions déjà relativement purifiées. Du fait de ces inconvénients, il nous était impossible d'orienter nos fractionnements en nous basant sur les méthodes de titrage classiques (disques, cylindres, dilutions). Tandis que par la méthode chromatographique, les impuretés possédant des $R_f$ différents de la substance antibiotique, il a été facile de connaître le pouvoir inhibiteur réel de celle-ci.

Milieux de production et conditions de culture. — Le milieu qui s'est avéré le plus propice pour une production optimale de l'antibiotique est de composition suivante : glucose, 30 g; amidon, 10 g; acétate de sodium, 0,3 g; extrait de viande, 1,5 g; peptone, 0,5 g; extrait de levure, 0,2 g; $NaNO_3$, 1 g; $KH_2PO_4$, 1 g; NaCl, 0,3 g; $MgSO_4\,7\,H_2O$, 0,2 g; $FeSO_4\,7\,H_2O$, 0,03 g; $ZnSO_4\,7\,H_2O$, 0,002 g; $CuSO_4\,5\,H_2O$, traces $MnCl_2$, traces; « corn steep », 5 g; eau, 1 l; pH amené à 6,5 avec $Na_2CO_3$.

La production de l'antibiotique AE 56 est réalisée au laboratoire, en fioles d'Erlenmeyers de 6 l (contenant 800 ml de milieu), sur agitateur ou encore en cuves de 20 l intensément aérées et munies d'un système d'agitation.

La culture est réalisée à 27° C. Dans les deux procédés, sa durée est de 45 h. A cette date, la concentration du jus en antibiotique est de 190 mcg/ml et celle du mycélium frais est de 1850 mcg/g.

Isolement et purification. — 1° *A partir du jus.* — Le jus (20 l) après filtration sur toile est amené à pH 6,5 et extrait à deux reprises par 5 l de butanol. Celui-ci (8 l) est filtré sur coton hydrophile, puis lavé deux fois par 800 ml d'$NH_4OH$3N. Après cette opération, la solution butanolique est de nouveau filtrée sur coton, puis réduite sous vide, au 1/10<sup>e</sup> de son volume initial : l'antibiotique (3,1 g) précipite spontanément; on le recueille par centrifugation puis on le lave d'abord avec de l'acétone et ensuite avec de l'éther. Il inhibe alors *Endothia parasitica* à 0,04 mcg/ml.

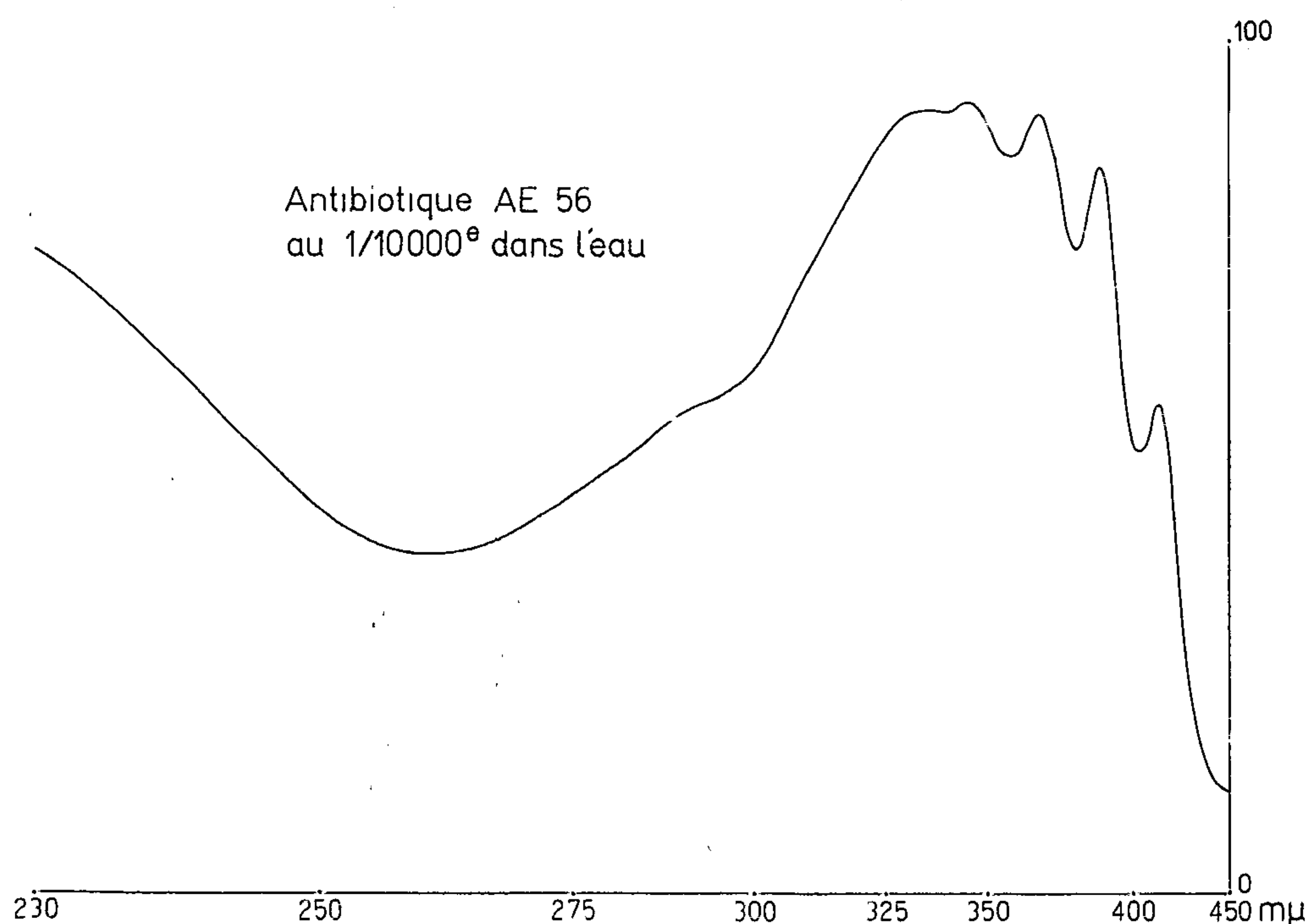



Fig. 1.

2° *A partir du mycélium.* — Le mycélium frais (450 g) est extrait à deux reprises par trois fois son poids d'alcool éthylique à 90°. Après évaporation de l'éthanol sous pression réduite à 20° C, le résidu est repris dans 500 ml d'ammoniaque 3N, et épuisé par 600 ml de butanol, puis traité de la même façon que le jus.

Propriétés physicochimiques. — L'antibiotique AE 56 se présente sous forme de poudre amorphe de couleur jaunâtre, très soluble dans l'eau, peu soluble dans le butanol, l'alcool isoamylique, le méthanol et l'éthanol, insoluble dans les autres solvants organiques.

Cette substance possède un spectre d'absorption dans l'ultraviolet avec quatre maximums : 412, 388, 365 et 322 mμ (palier). Ce caractère la rapproche d'ailleurs de l'ayfactine [2] qui possède un spectre sensiblement identique, néanmoins les solubilités semblent distinguer ces deux anti-

biotiques. En effet, alors que l'ayfactine est insoluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques, l'antibiotique AE 56 est très soluble dans l'eau et pratiquement insoluble dans les autres solvants.

Dans l'acide sulfurique concentré, l'antibiotique AE 56 donne une coloration bleue intense.

Signalons encore que cet antibiotique est très labile en solution aqueuse (il ne s'y conserve que 2 à 3 jours) que les acides même très dilués (0,01 N), le dénaturent rapidement et qu'il ne résiste pas à l'autoclavage. Sa conservation à l'état sec est néanmoins bonne à la température du laboratoire. Il s'agit d'autre part, d'une substance pratiquement dépourvue de toxicité (l'injection intraveineuse de 1 g par kilogramme de poids vif chez le Cobaye ne provoque aucun symptôme chez cet animal).

Signalons en outre que l'antibiotique AE 56 au stade où nous l'obtenons n'est pas encore complètement dépourvu d'impuretés et renferme des cendres. Des essais de purification par la méthode de contre-courant sont en cours.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) La révélation de la tache d'antibiotique sur le chromatogramme est réalisée par application du papier sur une plaque de gélose ensemencée avec *Endothia parasitica*. L'antibiotique s'élue dans la gélose et laisse une zone d'inhibition.

(2) Ayfactine, brevet australien nº 20.208/56 pris par les Laboratoires Bristol.

(*Service de Biochimie de la Station Centrale de Pathologie végétale I. N. R. A., Versailles.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence de deux systèmes d'oxydation de l'acétaldéhyde en acide acétique dans* Acetobacter xylinum. Note (*) de M. **Paul Prieur**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

*Acetobacter xylinum* possède deux systèmes d'oxydation de l'acétaldéhyde en acide acétique. L'un d'eux est actif en milieu acide et oxyde le substrat sans addition de coenzyme; l'autre fonctionne en milieu alcalin à condition de lui adjoindre le TPN.

Dans des travaux précédents (1), (2), il a été démontré que l'oxydation de l'éthanol par des extraits acellulaires de *Acetobacter xylinum* s'effectue par deux voies différentes : en milieu alcalin en présence de DPN (diphosphopyridine nucléotide), en milieu acide sans addition de cofacteur. Dans la présente Note nous démontrons que l'oxydation d'acétaldéhyde s'effectue de manière analogue.

L'oxydation de l'acétaldéhyde en acide acétique, catalysée par une acétaldéhyde-déshydrogénase de pH optimal alcalin, a été démontrée chez *Acetobacter suboxydans* (3) ainsi que dans la levure (4) et le foie (5) :



$$CH_3CHO + H_2O + TPN^+ \text{ ou } DPN^+ \rightarrow CH_3COOH + TPNH \text{ ou } DPNH + H^+$$

Nous avons trouvé dans les extraits de *Acetobacter xylinum*, en sus de cette enzyme, un second système insoluble oxydant l'acétaldéhyde en milieu acide sans DPN ni TPN.

Chaque cuve contient :

| | |
|---|---|
| Tampon phosphate ou tampon tris-maléique + phosphate.... | 100 μ moles |
| Triphosphopyridinenucléotide (TPN)........ | 1 » |
| Extrait (surnageant ou particules)........ | 0,1 mg de protéines |
| Acétaldéhyde fraîchement préparée........ | 10 μ moles |
| Eau q. s. p........ | 3 ml |

*Activité spécifique :* nombre d'unités enzymatiques par milligramme de protéines.
1 *unité enzymatique :* accroissement de densité optique par minute entre 30 et 180 s.
La réaction est démarrée par addition de l'acétaldéhyde.

Les extraits sont préparés par broyage des cellules à froid en présence d'alumine suivi d'une extraction par le tampon phosphate 0,01 M pH 7,0 additionné de glutathion, puis centrifugation de 45 mn à 25 000 × g, et enfin dialyse (17 à 18 h) avec agitation contre du tampon phosphate 0,01 M + glutathion. Cet « extrait brut » est ensuite centrifugé à nouveau 75 mn à 140 000 × g fournissant par décantation une fraction appelée « surnageant » et, par remise en suspension du culot dans l'eau, une fraction nommée « particules ». Nos expériences ont été de deux types :

— Mesures de l'absorption d'oxygène par la technique manométrique de Warburg. Ces essais nécessitent, dans le cas de l'enzyme fonctionnant en milieu alcalin la présence d'une TPNH-oxydase qui est liée aux particules

cellulaires; d'où l'obligation de l'ajouter lorsqu'on travaille avec le « surnageant »;

— Essais spectrophotométriques : réduction du TPN suivie dans le « surnageant » grâce à l'absence de TPNH-oxydase (mesures à 340 mμ).

L'étude de la réduction du TPN par le « surnageant » révèle l'existence d'une enzyme que nous nommerons « alcaline » parce que son pH optimal se situe à 8,5 (*fig.* 1).

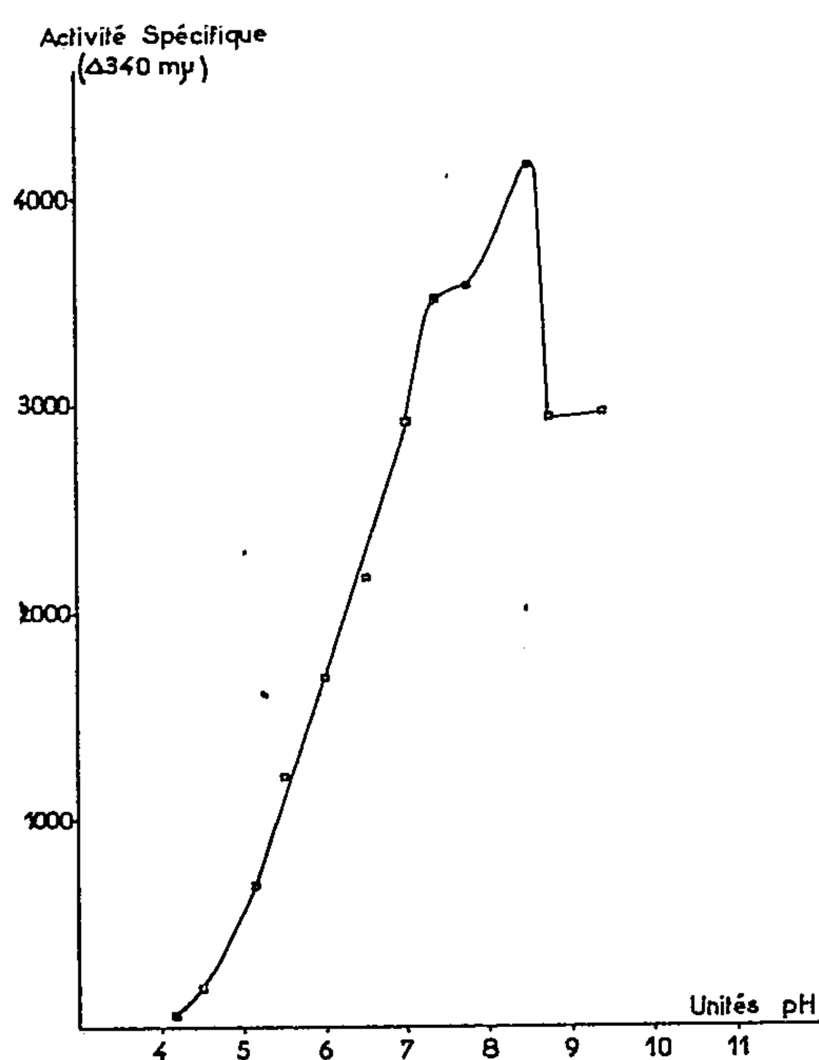



Fig. 1.

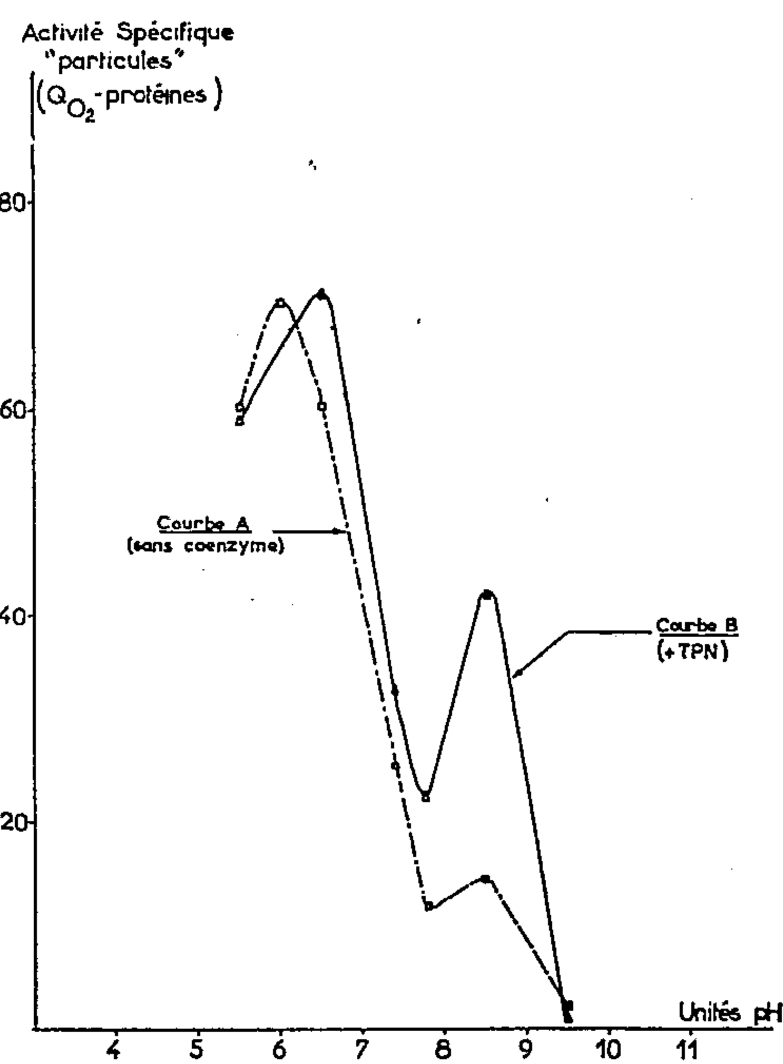



Fig. 2.

Fig. 2. — Mêmes conditions que le tableau.

La figure 2 montre que l'oxydation de l'acétaldéhyde par les « particules » sans coenzyme ajouté (courbe A), est maximale à pH 6,0 optimum de « l'enzyme acide ». La courbe A présente un second maximum très peu visible à pH 8,5; le TPN a pour unique effet d'accuser très fortement ce dernier sans modifier celui de « l'enzyme acide » (courbe B).

Les résultats de l'étude comparative de l'absorption d'oxygène par « l'extrait brut », le « surnageant » et les « particules », en présence et en absence de TPN sont donnés par le tableau. Ils confirment l'action du TPN sur la seule enzyme alcaline. Les stimulations résiduelles constatées (alcaline dans le cas des « particules », acide dans le cas du « surnageant ») sont dues au fait que la seule centrifugation ne permet pas une séparation rigoureuse des deux activités : une partie de l'enzyme alcaline reste adsorbée sur les « particules » même après lavage de celles-ci. Quant à la stimulation due au TPN à pH 6,0 sur le « surnageant » elle s'explique par le fait que l'activité de l'enzyme alcaline reste importante à ce pH (*fig.* 1).

Nos résultats, confirmés par d'autres auteurs sur *Acetobacter peroxydans* ([6]) et sur *Acetobacter suboxydans* avec d'autres substrats ([7]) semblent indiquer que l'existence de deux voies distinctes de dégradation, l'une alcaline et soluble, l'autre acide et liée aux particules, est une propriété générale des Acetobacters. Celle-ci ne nécessite pas le TPN (ou DPN);

*Oxydation de l'acétaldéhyde par l'extrait de* Acetobacter xylinum.

| | pH 6,0. | | | pH 8,5. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Activité spécifique (*) | | Stimulation due au TPN. | Activité spécifique | | Stimulation due au TPN. |
| | | + TPN. | | | + TPN. | |
| Extrait brut............ | 80 | 73 | 0 | 4 | 21 | 4,25 |
| Particules.............. | 71 | 69 | 0 | 8 | 24 | 3 |
| Surnageant + P. Az (**)... | 6 | 23 | 3,8 | 3 | 48 | 16 |

(*) Activité spécifique : microlitres d'oxygène consommé par milligramme de protéine et par heure.
(**) Le surnageant n'absorbe de l'oxygène en présence de TPN qu'à la condition de lui adjoindre une suspension de particules d'*Azotobacter vinelandii* (P. Az.) qui possèdent une TPNH-oxydase. Elles sont obtenues par centrifugation d'un extrait de cellules préalablement traitées par l'acétone et n'ont par elles-mêmes aucune action sur l'acétaldéhyde quel que soit le pH, et ceci en présence comme en absence de TPN.

*Le système contient :*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Acétaldéhyde fraîchement préparée. | 40 μmoles | Extrait brut.............. | 2 mg de protéines |
| TPN.............................. | 1 » | Surnageant.............. | |
| Tampon phosphate de potassium | | Particules................ | |
| pH 6,0 ou 8,0.................. | 100 » | Eau q. s. p.............. | 1,0 ml |

toutefois il reste à prouver que le défaut d'action des phosphopyridines nucléotides sur les différents systèmes enzymatiques particulaires étudiés ne provient pas de l'impossibilité de dissociation du complexe enzyme-coenzyme par les méthodes d'extraction employées.

(*) Séance du 22 février 1960.

([1]) P. Prieur, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 253.
([2]) P. Prieur, *Thèse Ing.-Cons. Nat. Arts-et-Métiers*, 1957.
([3]) T. E. King et V. H. Cheldelin, *J. Biol. Chem.*, 220, 1956, p. 177.
([4]) S. Black et E. Seegmiller, *Methods in Enzymology*, 1, 1955, p. 508 et 511.
([5]) E. Racker, *Methods in Enzymology*, 1, 1955, p. 514.
([6]) J. de Ley et J. Schel, *Bioch. Biophys. Acta*, 35, 1959, p. 154.
([7]) A. C. Arcus et N. L. Edson, *Biochem. J.*, 64, 1956, p. 385.

(*Service de Biochimie B,*
*Institut de Biologie physicochimique, Paris,* 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement d'une* lactosidérophiline *du lait de Femme.* Note (*) de M. **Jean Montreuil** et M[lle] **Suzanne Mullet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Un mucoïde (*gynolactomucoïde II*) capable de fixer réversiblement le fer a été isolé du lait de Femme. Il se distingue de la sidérophiline par ses propriétés physiques, chimiques et immunochimiques : il s'agit donc d'une *lactosidérophiline* spécifique.

Au cours de nos tentatives d'isolement du *gynolactomucoïde I* (1), nous avions été frappés par la coloration rose saumon de précipités obtenus par la méthode de relargage par le sulfate d'ammonium. Les conditions de précipitation et les quantités de substance obtenues étaient telles qu'il ne pouvait s'agir de la lactoperoxydase. En outre, la disparition de la coloration des solutions acidifiées et sa réapparition après neutralisation laissaient supposer qu'il s'agissait de la sidérophiline ou d'un composé de propriétés voisines. La préparation de la métalloprotéine a été effectuée de la manière suivante.

Le lait de Femme, délipidé par une centrifugation à 0°C, est neutralisé et additionné d'un volume égal d'une solution aqueuse saturée de sulfate d'ammonium ajustée à pH 7. Le précipité est séparé par filtration et le filtrat, de teinte rose, est ajusté à pH 3,8. Après un repos de 2 à 3 jours à 2° C, un léger précipité se forme, qui est éliminé. La solution obtenue est amenée à pH 7, saturée en sulfate d'ammonium et maintenue pendant 2 à 3 jours à 2° C. On recueille un précipité rose saumon qui est redissous dans l'eau et dialysé; la solution est ensuite lyophilisée et le résidu, dissous dans un tampon citrate 0,05 M de pH 5,2, est soumis à un fractionnement sur des colonnes d'échangeur de cations faiblement acide (*Amberlite XE* 64 : 3,5 × 30 cm; grains 200-400; forme *citrate*) selon le procédé de Schmid et coll. (2). Le passage d'une solution de citrate de sodium 0,05 M de pH 5,2 élue un mélange de deux substances dont l'une est le *gynolactomucoïde I*. La chromoprotéine est développée par le passage d'une solution de citrate de sodium 0,50 M de pH 6,2, précipitée de la solution d'élution par le sulfate d'ammonium à saturation, dialysée et lyophilisée. Elle est homogène à l'électrophorèse en gel d'amidon. Nous avons rassemblé dans le tableau ci-après ses principales caractéristiques physiques et chimiques, à côté de celles de la sidérophiline (3).

Il s'agit donc d'un mucoïde (*gynolactomucoïde II*) renfermant une proportion importante de fer, dont la propriété la plus intéressante est de fixer *réversiblement* ce métal. En milieu acide, au-dessous de pH 2, la dissociation est totale et la solution de mucoïde prend une teinte jaune. La neutralisation de la solution acide fait réapparaître la coloration initiale et le spectre d'absorption caractéristique du mucoïde. Il ne s'agit cependant

pas de la sidérophiline, dont le gynolactomucoïde II se distingue par ses propriétés physiques et chimiques (*voir* tableau). En particulier, sa vitesse de migration électrophorétique (vitesse de globuline lente) est inférieure à celle de la sidérophiline (vitesse de globuline $\beta_1$). En outre, le gynolactomucoïde II donne en immunoélectrophorèse un trait de précipitation avec les immunsérums préparés avec du lait de Femme, mais non avec les immunsérums préparés avec du sérum humain ([4]).

| | Lactosidérophiline. | Sidérophiline. |
|---|---|---|
| $\lambda_{max}$ | 452,5 | 460 |
| E { 1 g pour 100 ml / 1 cm pour 452,5 mμ } | 0,508 | – |
| E { 1 μg fer pour 1 ml / 1 cm pour $\lambda_{max}$ } | 0,0145 | 0,017 |
| E { 1 g pour 100 ml / 1 cm pour 280 mμ } | 11,7 | 11,2 |
| Capacité de fixation du fer (à pH 7,4; en μg de fer/mg de protéine) | 3,5 | 1,25 |
| Oses % (galactose, mannose, fucose) | 3,9 | 1,8 |
| Osamines (%) | 2,4 | 1,3 |
| Acide sialique (%) | 0,87 | 0,9 |
| Oses/acide sialique | 4,48 | 2 |

Nous proposons d'appeler *lactosidérophiline* le mucoïde du lait de Femme analogue à la sidérophiline quant à son affinité pour le fer, mais différent de cette métalloprotéine par ses propriétés physicochimiques. L'application d'une méthode de dosage que nous avons mise au point montre que le lait de Femme en contient environ 1 g/l. Ce composé joue certainement un rôle important dans le métabolisme du fer chez le nourrisson. D'autre part, il n'est pas interdit de penser que ses propriétés ferriprives entraînent, comme dans le cas de la sidérophiline, une certaine activité antibiotique vis-à-vis de microorganismes pathogènes.

(*) Séance du 22 février 1960.

([1]) J. MONTREUIL et J. HOLLEMAN, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1069.

([2]) K. SCHMID, M. B. MAC NAIR et A. F. BÜRGI, *J. Biol. Chem.*, 230, 1959, p. 853.

([3]) J. C. DREYFUS et G. SCHAPIRA, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 37, 1955, p. 541.

([4]) M. R. Havez a bien voulu se charger des études électrophorétiques et immunoélectrophorétiques de la *lactosidérophiline.*

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Lille.*)

CHIMIE ENDOCRINIENNE. — *Un nouveau type de stéroïdes modifiés : les stéroïdes « inversés ». Synthèse d'une cortisone « inversée ».* Note de M. **Henri Boris Kagan**, présentée par M. Robert Courrier.

L'idée générale dont un des nombreux développement possibles fait l'objet de la présente Note a son origine dans le rapprochement de deux remarques : la première concerne la fécondité de la notion de *stéroïde modifié* et l'importance pharmacologique que depuis quelques années ont pris les composés les plus divers dérivant des stéroïdes naturels; la seconde a trait à l'intérêt que devrait avoir l'étude des propriétés biologiques des *antipodes optiques* des stéroïdes hormonaux. Ces derniers ne sont éventuellement accessibles que par synthèse totale, ce qui limite considérablement les possibilités de leur obtention et explique le peu de renseignements qu'on possède sur les propriétés biologiques.

La recherche de stéroïdes modifiés possédant une activité *antihormonale* est une des idées directrices qui, depuis quelques temps, inspire un nombre croissant de travaux. Il nous a paru intéressant d'envisager l'action antihormonale des antipodes optiques des stéroïdes hormonaux ou des corps qui peuvent être considérés, comme nous le verrons, comme des antipodes optiques modifiés (*stéroïdes inversés*). Cette hypothèse de travail nous semble en effet justifiée par ce qu'on sait généralement des propriétés physiologiques comparées d'un certain nombre d'antipodes optiques ([1]), ([2]), ([3]), ([4]).

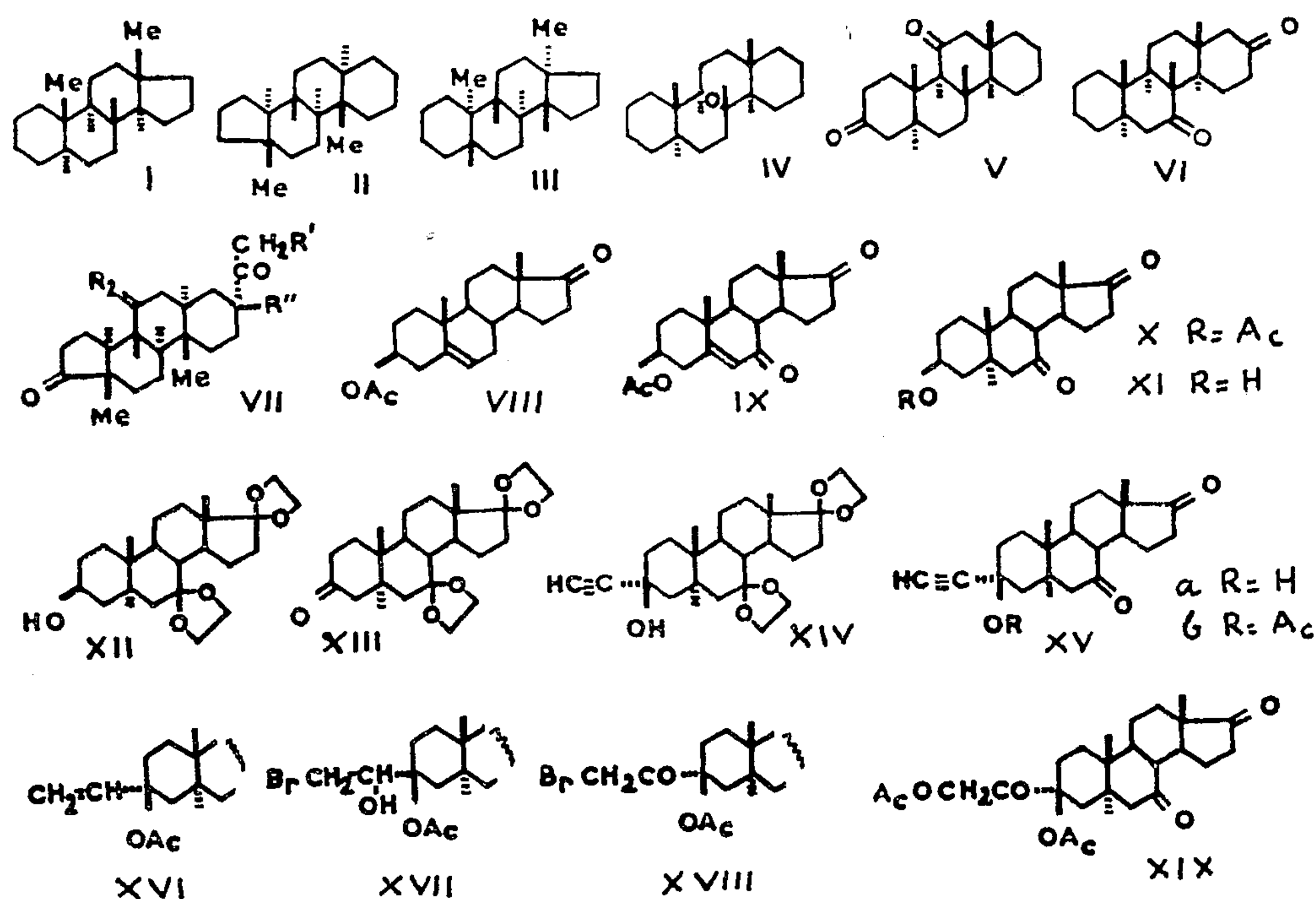
La structure particulière du noyau de l'androstane permet d'énoncer la proposition suivante : on peut considérer le (5 α)-androstane naturel lui-même comme pouvant dériver de son antipode optique par un certain nombre de modifications excluant le retournement des centres d'asymétrie.

Le (5 α)-androstane naturel possède la formule (I), son antipode optique la formule (III). Si l'on accepte une définition *relative* des signes α et β ([5]) l'antipode optique (III) sera appelé *enantio* (*ent*) (5 α)-androstane [ou suivant une suggestion de Reichstein *l* (5 α)-androstane] ([6]). La formule (I), par une rotation de 180° dans le *plan* est identique à la formule (II). Celle-ci peut être alors nommée en prenant comme référence l'*ent* (5 α)-androstane (III) : c'est le *ent* 5, 14 α-diméthyl-18, 19, A-trinor D-homo (5 α)-androstane. Autrement dit, il suffit, pour passer du (5 α)-androstane à son antipode, de six modifications dont aucune n'est une inversion : contraction du cycle A, extension du cycle D, suppression des méthyles 18 et 19, addition de méthyles en 5 et 14.

Il existe une autre façon plus intuitive d'aboutir aux idées directrices de ce travail.

La molécule du 18, 19-bisnor D-homo (5 α)-androstane (IV) comporte un centre de symétrie vrai situé entre les carbones 8 et 9. Elle est donc dépourvue d'activité optique. Par contre, le 3, 11-dioxo 18, 19-bisnor

D-homo (5 α)-androstane (V), possède un pouvoir rotatoire et le 7, 17-dioxo 18, 19-bisnor D-homo (5 α)-androstane (VI) est son *inverse optique*. Autrement dit le 3, 11-dioxo 18, 19-bisnor D-homo (5 α)-androstane peut être également considéré comme 7, 17-dioxo 18, 19-bisnor D-homo-*ent*-(5 α)-androstane. Il est ici apparent que le seul transfert des fonctions de 3 à 17 et de 11 à 7 peut permettre le passage d'une série à la série antipode.




Ces remarques entre autres, suggèrent un moyen simple de préparation d'*antipodes modifiés* (inversés) de stéroïdes naturels : il suffit de placer les *groupements fonctionnels* à des positions symétriques (par rapport au *point situé entre les carbones* 8 *et* 9) de celles qui étaient *les leurs initialement.*

Cette transformation qui apparaît immédiate lorsque les noyaux terminaux sont de même grandeur [D-homo (5 α)-androstane, A-nor (5 α)-androstane] est plus approximative pour le (5 α)-androstane. Dans ce dernier cas on peut toutefois remarquer que les fonctions cétones en 6 et 7 donnent des courbes de dispersion rotatoire approximativement symétrique de celles fournies par les fonctions cétones en position 12 et 11 respectivement. L'examen des contributions à la rotation moléculaire de diverses fonctions (hydroxyles, doubles liaisons) montre clairement que noyaux B et C jouent des rôles symétriques.

Dans une première étape, en évitant les transformations sur la taille des noyaux terminaux, nous avons préparé une famille de composés répondant entre autre à la formule générale (VII).

Nous décrirons dans la présente Note la préparation d'une cortisone

inversée (XIX) [7]. L'acétate de déhydroisoandrostérone (VIII) est oxydé par le chromate de sodium en position 7 (IX). L'hydrogénation en présence de palladium sur noir fournit l'acétate (X) F 167-168°, $[\alpha]_D + 9° \pm 2$ [8] saponifié en 3 β-hydroxy 7, 17-dioxo (5 α)-androstane (XI) F 199-200°, $[\alpha]_D + 10° \pm 3$. La cétalisation des positions 7 et 17 par l'éthylèneglycol, dans des conditions très strictes, conduit au bisdioxolane (XII), hydrate F 108-112°, puis 158-161°, $[\alpha]_D - 23° \pm 2$, oxydé par le complexe $CrO_3$-pyridine en cétone (XIII) F 209-213°, $[\alpha]_D - 23° \pm 3$. La chaîne carbonée est introduite par éthynylation. L'isomère formé en prédominance (XIV) F 220-222°, $[\alpha]_D - 40° \pm 2$ possède un hydroxyle équatorial. Cette dernière structure est démontrée, dans la série analogue sans oxygène en 7, en comparant l'éthylcarbinol obtenu par réduction de la triple liaison avec le produit d'ouverture par $AlLiH_4$ d'un 2 α, 3 α-époxy 3-éthyl-(5 α)-androstane. Les fonctions dioxolanes sont éliminées (XV *a*) F 243-245°, $[\alpha]_D + 17° \pm 2$ et l'hydroxyle tertiaire est acétylé (XV *b*), F 188-191°, $[\alpha]_D + 16° \pm 3$. La réduction ménagée de la triple liaison en double liaison (XVI), F 178°, $[\alpha]_D + 29° \pm 3$ et addition des éléments de BrOH permet d'aboutir à la bromhydrine (XVII), F 181-182°, qui est oxydée en cétone bromée (XVIII), F 217-221°, $[\alpha]_D + 4° \pm 8$. La substitution du brome terminal est la dernière étape de la préparation de la cortisone inversée (XIX), $F_{inst}$ 179°, $[\alpha]_D + 3° \pm 6$. Celle-ci est dépourvue d'activité glucocorticoïde et minéralocorticoïde, l'examen de ses propriétés anti-hormonales est en cours [9].

(1) D. W. Wooley, *A study of antimetabolites*, John Wiley, New-York, 1952.
(2) K. Freundenberg, *Stereochemie F. Deuticke*, Leipzig, 1932.
(3) G. L. Jenkins et W. H. Harting, *The Chemistry of Organic Medicinal Products*, J. Wiley, New-York, 3e édit.
(4) A. H. Beckett et A. F. Casy, *J. Pharm. and. Pharmacol.*, 7, 1955, p. 433.
(5) A. Horeau, J. Jacques, J.-P. Mathieu et A. Petit, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1304.
(6) A. Lardon, O. Schindler, et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 666.
(7) D'autres exemples de stéroïdes inversés préparés en collaboration avec J. Jacques, Mlles M. Dvolaitzky et A. Marquet feront l'objet de publications ultérieures.
(8) Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés dans le dioxanne à la concentration de 1 %.
(9) Essais effectués par le Docteur L. Chedid au Laboratoire d'Endocrinologie et Morphologie expérimentale du Collège de France.

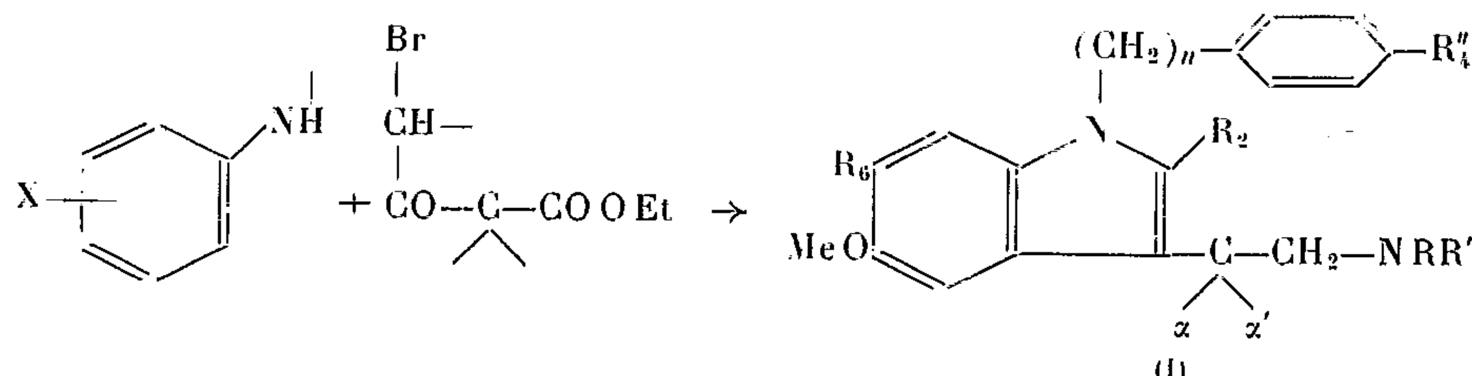
CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — *Sur quelques tryptamines substituées et leurs propriétés pharmacologiques.* Note de MM. **Marc Julia**, **Jean Igolen**, Mlle **Martine Félix** et M. **Joseph Jacob**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Des tryptamines substituées ont été obtenues à partir d'amines aromatiques et d'esters β-cétoniques γ-bromés. Leurs propriétés pharmacologiques, en particulier l'antagonisme avec la sérotonine, ont été étudiées.

On a déjà trouvé chez des composés apparentés à la sérotonine (hydroxy-5 tryptamine; « 5-HT ») des propriétés pharmacologiques analogues ou antagonistes ([1]).

Nous avons choisi un mode de synthèse des tryptamines différent de ceux utilisés jusqu'à présent et qui permet de modifier systématiquement la molécule étudiée et par suite de dégager plus facilement les relations éventuelles entre la structure chimique et les activités observées.

Les esters β-cétoniques se broment facilement en γ ([2]). Les bromocétoesters obtenus se prêtent par réaction avec des amines aromatiques secondaires à la synthèse indolique de Bischler, conduisant à des esters indolyl-3 acétiques ([3]), ([4]). L'avantage sur le autres modes de synthèses est que les produits de départ au lieu d'être des indoles ou des hydrazines assez longs à préparer sont maintenant des amines aromatiques et des β-cétoesters, très accessibles. La chaîne latérale des composés indoliques obtenus a été ensuite transformée en chaîne éthylamine substituée, soit par la voie : acide, amide et réduction, soit par la voie : tryptophol et halogénure d'indolyl-3 éthyle. Les composés (I) ainsi préparés figurent dans le tableau avec leurs propriétés pharmacologiques.




*a.* Les activités anti-5-HT sur l'utérus de ratte varient très nettement. A 0,1 mg/l : le 3856 est sans action tandis que le 3864, plus actif que le BAS, diminue de 150 fois l'activité de la 5-HT.

*b.* L'antagonisme vis-à-vis de l'hypertension par la 5-HT chez le Chien varie moins. Là encore les pouvoirs anti-5-HT encadrent celui du BAS ([5]) : 3808, 3805 et 3812 sont un peu plus actifs. L'hypertension par l'adrénaline est à peine déprimée par les doses inhibant de 50 % l'effet de la 5-HT; les doses inférieures peuvent potentialiser les réponses à la 5-HT ou à l'adrénaline.

| N° CT | Formule | F (HCl) | NRR' | $R_2$ | $R_6$ | $R''_4$ | α | n | Utérus de ratte. Activités anti-sérotonine (a) | | Système cardiovasculaire du chien | | Souris | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | 0,1 mg/l | 1 mg/l | D.I. 50% (b) | Bradyc. (c) | Toxic. (d) | Lèch. (e) |
| 3851 | $C_{18}H_{21}N_2OCl$ | 156–59° | $NH_2$ | H | H | H | H | 1 | 2 | 10 | ≥ 4 | + | 200 | > 200 |
| B A S | $C_{19}H_{23}N_2OCl$ | 229–31° | $NH_2$ | Me | H | H | H | 1 | 2 | 100 | 4 | ++ | 300 | > 300 |
| 3856 | $C_{19}H_{23}N_2O_2Cl$ | hygroscop. | $NH_2$ | H | OMe | H | H | 1 | 1 | 10 | > 8 | + | 200 | 200 |
| 3861 | $C_{19}H_{23}N_2O_2Cl$ | 162–64° | $NH_2$ | H | H | OMe | H | 1 | 2 | 25 | ≥ 4 | ++ | 200 | > 200 |
| 3874 | $C_{19}H_{23}N_2OCl$ | 168–73° | $NH_2$ | H | H | H | Me | 1 | 2 | 25 | 4–8 | | 200 | 200 |
| 3885 | $C_{20}H_{25}N_2OCl$ | 228–32° | $NH_2$ | H | H | H | Me* | 1 | 2 | 10 | 4–8 | | | |
| 3857 | $C_{20}H_{25}N_2O_3Cl$ | hygroscop. | $NH_2$ | H | OMe | OMe | H | 1 | 2 | 10 | > 8 | + | 600 | > 400 |
| 3804 | $C_{20}H_{25}N_2OCl$ | 178–80° | $NH_2$ | Me | H | H | Me | 1 | 2 | 25 | 4–8 | + | 150 | > 150 |
| 3852 | $C_{19}H_{23}N_2OCl$ | 136–38° | $NH_2$ | H | H | H | H | 2 | 25 | 5000 | ≥ 8 | + | 300 | > 300 |
| 3891' | $C_{20}H_{25}N_2OCl$ | 124–26° | $NH_2$ | H | H | H | H | 3 | 2 | 100 | | | > 800 | > 800 |
| 3806 | $C_{20}H_{25}N_2OCl$ | 189–91° | $NMe_2$ | H | H | H | H | 1 | 25 | 500 | 1–4 | +++ | 150 | 50 |
| 3858 | $C_{21}H_{27}N_2O_2Cl$ | hygroscop. | $NMe_2$ | H | OMe | H | H | 1 | 2 | 10 | ≥ 4 | + | 150 | > 100 |
| 3813 | $C_{21}H_{27}N_2O_2Cl$ | 174–76° | $NMe_2$ | H | H | OMe | H | 1 | 13 | 200 | 1–4 | +++ | 200 | 200 |
| 3808 | $C_{22}H_{29}N_2OCl$ | 193–94° | $NMe_2$ | Me | H | H | Me | 1 | 13 | 200 | 2 | +++ | 200 | 100 |
| 3864 | $C_{21}H_{27}N_2OCl$ | 122–24° | $NMe_2$ | H | H | H | H | 2 | 150 | > 10000 | 4 | ++ | 400 | 100 |
| 3892 | $C_{22}H_{29}N_2OCl$ | 143–45° | $NMe_2$ | H | H | H | H | 3 | 70 | 6000 | 4 | ++ | 200 | 100 |
| 3740 | $C_{22}H_{29}N_2OCl$ | 135° | $NEt_2$ | H | H | H | H | 1 | 7 | 100 | 1–4 | +++ | 150 | 100 |
| 3812 | $C_{24}H_{33}N_2OCl$ | 167–69° | $NEt_2$ | Me | H | H | Me | 1 | 2 | 50 | 1–2 | +++ | 100 | > 50 |
| 3805 | $C_{23}H_{29}N_2OCl$ | 202–4° | $N(CH_2)_5$ | H | H | H | H | 1 | 7 | 100 | 2 | +++ | 200 | 50 |
| 3822 | $C_{23}H_{29}N_2O_3Cl$ | 180–83° | $N(CH_2)_4O$ | H | H | OMe | H | 1 | 2 | 100 | 2–4 | +++ | 300 | > 300 |
| 3853 | $C_{27}H_{31}N_2O_2Cl$ | 159–60° | N Me $CH_2$–Ph | H | H | OMe | H | 1 | 13 | 200 | 2–4 | +++ | | |

Légende – (a) Rapport Dose 50 % active de sérotonine après/Dose 50 % active avant inhibiteur (Technique de Gaddum et coll.) (8) ; pour une concentration déterminée d'inhibiteur, le pouvoir antagoniste est d'autant plus élevé que ce rapport est plus grand. (b) Dose en mg/kg i.v. inhibant de 50 % l'hypertension (2ème phase) par la sérotonine : l'activité antagoniste est d'autant plus élevée que la dose inhibitrice est plus faible. (c) Action bradycardisante apparaissant : + à 8 mg ; ++ à 4 mg ; +++ à 2 mg. (d) Dose ou zone posologique (en mg/kg s.c.) où apparaît une mortalité de 50 % (5 animaux/dose). (e) Dose (en mg/kg s.c.) qui porte le temps de lèchement à 20 sec. ou davantage (5 souris/dose), (Technique de Jacob et Blozovski) (10).

* : α' = Me, pour tous les autres corps α' = H.

*c*. En général ces produits provoquent des hypotensions transitoires et une bradycardie modérée.

*d*. Chez la Souris (sauf pour 3891, 3857) les toxicités sont proches de celles du BAS. Il y a en général action dépressive : sédation, ralentissement de l'activité motrice; à doses plus élevées : torpeur, bradypnée; aux doses toxiques : convulsions épisodiques et, toujours, syndrome asphyxique. La durée de l'intoxication varie de quelques heures à un ou deux jours.

*e*. La réactivité thermoanalgésique est peu influencée; les amines primaires n'agissent qu'aux doses toxiques; les amines tertiaires 3805 et 3806 sont plus actives; le 3892 a une durée d'action prolongée.

Les relations entre structure chimique et activités pharmacologiques sont complexes. 1° Les amines primaires sont toujours plus actives que les tertiaires [confirmation de (6), (7), (8) et (9)]. 2° L'influence de la nature de l'amine tertiaire varie avec les tests : les diméthylées sont plus antagonistes de la 5-HT sur l'utérus, les diéthylées, sur l'action tensionnelle chez le Chien; ces dernières sont plus toxiques chez la Souris. 3° Deux chaînons méthyléniques influencent favorablement l'action anti-5-HT sur l'utérus : le 3864, bien qu'inférieur au LSD semble être, à notre connaissance, le plus actif des dérivés de structure indolique simple.

(1) B. MAUPIN, *Biologie Médicale*, 49, 1960, p. 75.
(2) M. CONRAD, *Ber.*, 29, 1896, p. 1042.
(3) P. E. VERKADE, E. F. J. JANETZKY, E. G. G. WERNER et J. LIESTE, *Verslagen Akad. v. Wetenschappen, Afd. Natuurkunde*, 52, n° 6, 1943, p. 295.
(4) M. JULIA et G. TCHERNOFF, *Bull. Soc. chim.* (sous presse).
(5) J. JACOB et F. CUGURRA, *Arch. intern. pharmacodyn.*, 123, 1960, p. 362.
(6) E. N. SHAW et D. W. WOOLLEY, *J. Pharmacol. exptl. Ther.*, 116, 1956, p. 164.
(7) E. N. SHAW et D. W. WOOLLEY, *Proceed. Soc. exptl. Biol. Med.*, 93, 1956, p. 217.
(8) J. H. GADDUM et coll., *Quat. J. exper. Physiol.*, 40, 1955, p. 49.
(9) R. B. BARLOW et I. KAHN, *Brit. J. Pharmacol.*, 14, 1958, p. 99.
(10) J. JACOB et M. BLOZOVSKI, *Arch. intern. pharmacodyn.*, 122, 1959, p. 287.

(*Service de Chimie thérapeutique, Institut Pasteur.*)

PARASITOLOGIE. — *Expériences sur l'oviparité, le comportement de ponte et l'incubation chez quelques Diptères* Phasiinæ [1]. Note [*] de M. CLAUDE DUPUIS, présentée par M. Louis Fage.

L'étude de l'incubation chez les *Ectophasiina* et *Allophorina* montre que ces *Phasiinæ* sont également ovipares. Le comportement de ponte des *Ectophasiina in vitro* semble le même que dans la nature et présente d'intéressantes caractéristiques spécifiques. La viviparité accidentelle de ces mouches paraît tenir au fait que chaque œuf est fécondé lors de l'expulsion du précédent.

Le choc asphyxique de ♀♀ de *Phasiinæ* par l'acétate d'éthyle permet d'obtenir des œufs d'*Ectophasiina* [2] dont l'oviparité est bien connue, mais aussi des œufs d'*Allophorina* dont on ignorait le mode de ponte.

Les œufs macrotypes, fusiformes et à chorion très mince des *Allophorina*, *Allophora hemiptera* (F.), *Allophorella obesa* (F.), *Hyalomyia pusilla* (Mg.) et *H. barbifrons* (Girsch.) se développent facilement en chambre humide. La larve I y éclot, de même que celle des *Ectophasiina*, après une incubation de deux à quelques jours. Les deux sous-tribus sont donc ovipares au même degré.

Cependant, à la différence des *Ectophasiina* qui pondent *sur l'hôte*, les *Allophorina* introduisent leurs œufs *dans l'hôte* comme le montre, par exemple, une dissection de *Palomena prasina* (L.) renfermant un œuf embryonné d'*A. hemiptera* [3].

La ponte spontanée sur l'hôte est facile à obtenir en plaçant une ♀ d'*Ectophasiina* avec un ou deux individus de ses hôtes habituels dans un récipient banal de 20 ml vivement éclairé. C'est ainsi que *Clytiophasia dalmatica* (R. D.) pond sur *Eurygaster austriaca* (Schr.), *Cystogaster globosa* (F.) sur *Neotiglossa leporina* (H. S.), *Gymnosoma dolycoridis* n. sp. [4] sur *Dolycoris baccarum* (L.) et *Carpocoris pudicus* (Poda), *G. rotundatum* (L.) *s. str.* sur *Palomena prasina* (L.), et *G. clavatum* Rohd. (= *verbekei* Mesn.) enfin sur *D. baccarum*, *C. pudicus* et *P. prasina*.

Les œufs pondus en ces conditions occupent sensiblement les mêmes positions sur un hôte donné que les œufs de même espèce trouvés sur lui dans la nature. Ce type d'expérience autorise donc une étude valable du comportement de ponte des *Ectophasiina*.

Sans entrer dans les détails de ce comportement, on peut, dès à présent, noter les points suivants :

1° Les œufs sont pondus un à un, la partie postérieure protrusible du vagin jouant le rôle d'un « ovipositeur » membraneux.

2° La manœuvre d'attaque de l'hôte est plus ou moins complexe, selon

l'espèce de la mouche; en outre, un même individu peut l'adapter, pour ainsi dire, aux circonstances. Par exemple, une *G. clavatum* ♂ attaquant un *Dolycoris* libre de tout œuf parasite, grimpe par le côté sur le dos de l'hôte qui ne réagit pas; elle pond très rapidement, sans mouvement notable d'ajustement de la position de son abdomen. L'œuf, le plus souvent, adhère latéralement à la base du scutellum. Ce comportement normal a déjà été observé, dans la nature, par Plotnikov (1926, p. 253) ([5]), chez une « *Gymnosoma rotundatum* » dont les caractéristiques de l'œuf indiquent qu'il s'agit bien de *G. clavatum*, non décrite à l'époque.

Cependant, la manœuvre est fort différente si la même ♀ attaque un hôte sur lequel elle a déjà déposé 2-3 œufs de chaque côté du scutellum. Elle se livre alors à des mouvements répétés d'ajustement de la position de son abdomen, passant d'un côté à l'autre de la punaise sans la quitter, voire tombant et roulant sur le dos avec elle. Il est très rare que l'œuf pondu au terme de ces laborieuses manœuvres se superpose à ceux déjà en place, mais il est fréquent que ce comportement demeure sans résultat.

Ces observations indiquent une plasticité certaine du comportement spécifique et suggèrent que l'état de la surface de l'hôte influe sur la ponte des *Ectophasiina*.

3° Des espèces congénères peuvent présenter vis-à-vis d'un même hôte des comportements de résultats fort différents; par exemple, sur *Dolycoris baccarum*, 88 % des œufs de *Gymnosoma dolycoridis* sont insinués sous le scutellum et collés à sa face inférieure cachée, tandis que 76 % des œufs de *G. clavatum* adhèrent au scutellum également, mais à sa face supérieure découverte.

4° Contrairement aux dires de Vassiliev (1913, p. 36) ([3]), la ponte sur le dos de l'abdomen de l'hôte n'implique nullement que celui-ci déploie ses ailes. Certains *Phasiinæ*, *Cystogaster globosa* notamment, sont en effet parfaitement capables de pondre en insérant leur « ovipositeur » sous les ailes fermées de la punaise.

En ne plaçant l'hôte à la disposition de la mouche que durant un temps limité, il est aisé de recueillir, à intervalles de 24 h ou plus, des séries de 6-10 œufs émis à la suite en quelques heures. La comparaison des durées individuelles d'incubation des œufs ainsi obtenus révèle que l'œuf pondu le premier d'une série se développe en même temps que le dernier de la précédente, devançant ceux de sa série du temps même qui sépare les deux séries.

Il apparaît donc que, chez les *Phasiinæ*, chaque œuf pénètre dans le vagin et y est fécondé au moment de l'expulsion du précédent, de sorte que la fécondation d'un œuf peut précéder très appréciablement sa ponte (en l'absence d'hôte par exemple). Ce décalage entre les deux processus permet de comprendre que les *Ectophasiina*, foncièrement ovipares, puissent pondre parfois des œufs partiellement incubés. Sans doute est-il

également de règle chez les autres Tachinaires où l'on a observé une viviparité accidentelle.

(*) Séance du 22 février 1960.

(1) *Contributions à l'étude des* Phasiinæ *cimicophages*, XXIII.

(2) *Voir* Dupuis, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1579.

(3) Les hôtes de ce diptère étaient inconnus; je l'ai élevé de deux Pentatomides : *P. prasina* (L.) et *Tropicoris rufipes* (L.).

(4) *Gymnosoma dolycoridis* n. sp. est entièrement caractérisée par son œuf qui est l'œuf fort singulier que j'ai décrit précédemment (Dupuis, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 76, 1951, p. 133) en l'attribuant — à tort, faute de matériel suffisant — à *G. costatum* (Panz.), espèce toute différente.

(5) Cité par Dupuis, *Bull. biol. Fr. Belg.*, 84, 1950, p. 199.

VIROLOGIE. — *Ultrastructure du virus du sarcome de Rous cultivé* in vitro ([1]). — Note de M^lle **Françoise Haguenau**, M. **Henri Febvre** et M^me **Jacqueline Arnoult**, présentée par M. Robert Courrier.

Grâce à la culture de tissus combinée systématiquement à l'examen au microscope électronique, il a été possible de déceler de nouveaux aspects ultrastructuraux dans des fibroblastes de poulet infectés avec le virus du sarcome de Rous. Les conditions expérimentales développées ici permettent d'obtenir un système remarquablement propice à l'étude des rapports d'un virus *oncogène* avec les cellules qu'il infecte.

L'ultrastructure du virus du sarcome de Rous est connue depuis les travaux de Gaylord ([2]), Epstein ([3]), Bernhard et coll. ([4]), Haguenau et coll. ([5]). Il a cependant été impossible pour l'instant, de suivre morphologiquement les différents stades du cycle de la particule-virus au cours de ces études qui ont été faites sur les tumeurs telles qu'elles se développent *in vivo*.

L'intérêt qu'il y a à étudier de ce point de vue le virus du sarcome de Rous en culture de tissus est dès lors évident. Dans ces conditions plus contrôlables que chez l'animal et plus favorables à une multiplication qui peut être suivie jour par jour et heure par heure ([6]), ([7]), il devrait être plus facile de saisir les différentes phases ultrastructurales du cycle de la particule-virus dans les cellules, et en outre possible de se livrer à une étude quantitative concomitante.

On pourra s'étonner dès lors que pareilles expériences n'aient pas encore été tentées. Les difficultés techniques en sont la raison.

Deux ordres de faits d'importance primordiale pour ce genre de recherches ont en effet été révélés au cours des travaux de ces dernières années. D'une part il s'avère que 10 à 12 % des souches de poulet habituellement utilisées dans les laboratoires sont porteuses de virus ([8]), ([9]) correspondant sans doute à une lymphomatose latente universellement répandue, et d'autre part que ce virus comme d'ailleurs la plupart des virus de leucémies et sarcomes aviaires *possédait la même ultrastructure que le virus de Rous.*

L'ignorance de ces faits avait totalement obscurci le problème morphologique et la présence de particules-virus indiscernables du virus du sarcome de Rous *dans les préparations témoins* a longtemps dérouté la sagacité des chercheurs dont certains ont tenté de résoudre la difficulté de façon indirecte ([3]), ([5]).

Il a donc été indispensable d'éviter de telles causes d'erreurs et de prendre des précautions qui diminueraient ou réduiraient les chances d'une contamination latente par un autre virus aviaire. Il a fallu veiller à ce que chaque tapis cellulaire correspondant à une expérience ne dérive que d'*un seul* embryon réduisant ainsi statistiquement les chances d'avoir à faire à un embryon préalablement infecté et utiliser un milieu nutritif hétérologue.

Malgré ces précautions il a été nécessaire en outre, de s'assurer *au*

*microscope électronique* que les cellules qui servaient aux expériences étaient indemnes de particules-virus même après un temps prolongé de culture.

C'est dans ces conditions que certaines des garanties nécessaires pour une étude au microscope électronique du virus du sarcome de Rous *in vitro* ont pu être obtenues.

Les cultures entretenues en flacon de Carrel dans un milieu hétérologue (milieu 199 de Parker, 50 %; sérum de veau, 15 %; solution saturée d'Earle, 30 %; extrait embryonnaire de veau, 2 %; antibiotiques, 2 %) furent infectées à raison d'un P. F. U. pour cinq cellules environ, avec des préparations obtenues par ultracentrifugations successives de surnageants de cellules tumorales cultivées *in vitro* (80 000 g, 45 mn et 50 000 g, 60 mn), et furent prélevées à intervalles réguliers à dater du premier jour de l'infection. Tandis qu'un échantillon correspondant à $10^6$ cellules était titré sur membrane chorio-allantoïde un échantillon identique était après trypsinisation et centrifugation inclus dans du méthacrylate, pour être coupé et examiné au microscope électronique. Des contrôles de toutes ces cultures, ont été prélevés aux mêmes temps et également examinés au microscope électronique.

Dans ces conditions expérimentales la production de virus maximale (70 P. F. U. pour 100 cellules) se situait vers les 10-12ᵉ jours, à dater du premier jour de l'infection. C'était donc *a priori*, à ce moment qu'on pouvait espérer obtenir le plus de renseignements morphologiques.

En effet, lorsqu'on choisit ce temps optimal deux aspects morphologiques nouveaux sont révélés qui représentent sans aucun doute deux éléments du chaînon encore incomplet du cycle que nous tentons de reconstruire.

Les particules-virus qui ont été décrites jusqu'à présent dans le sarcome de Rous étudié *in vivo* ont pour caractéristique d'être *toujours extracellulaires*. Lorsqu'elles paraissent intracellulaires, elles sont en réalité contenues dans des vacuoles dont la communication avec les invaginations de la membrane de surface est souvent très apparente (*fig.* 1). Elles demeurent ainsi *extracytoplasmiques* et il est très difficile de savoir s'il s'agit d'images d'englobement d'un virus contenu dont le milieu extérieur ou d'image « d'excrétion » d'un virus formé en ce point.

Or dans certaines cultures un nouvel aspect est mis en évidence. On voit que les particules-virus de type « classique » ne sont plus seulement intra-

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Vue d'ensemble d'une cellule de poulet 10 jours après infection avec du virus de Rous. Les particules-virus de type « classique » sont situées soit à la surface de la cellule, soit à l'intérieur de vacuoles dont certaines correspondent à des pseudopodes repliés. Elles sont toutes extra-cytoplasmiques (G × 18 000).

Fig. 2. — Détail d'une cellule au 12ᵉ jour de l'infection. Dans le cytoplasme, les virus ne sont plus dans des vacuoles vides (comparer aussi avec la figure 4, *haut*) et paraissent se développer au sein d'une substance matricielle d'aspect homogène (G × 38 000).

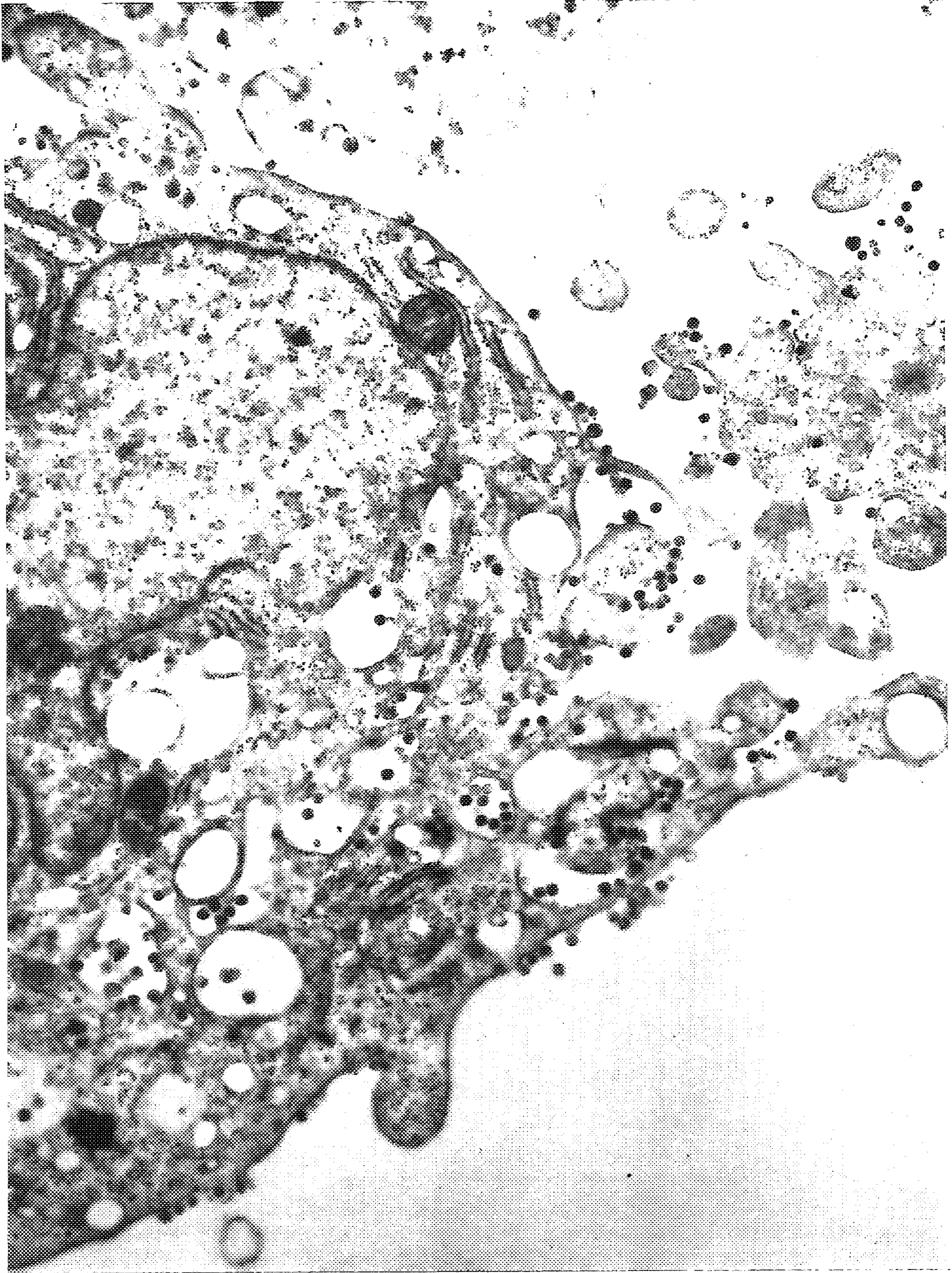


Fig. 1.

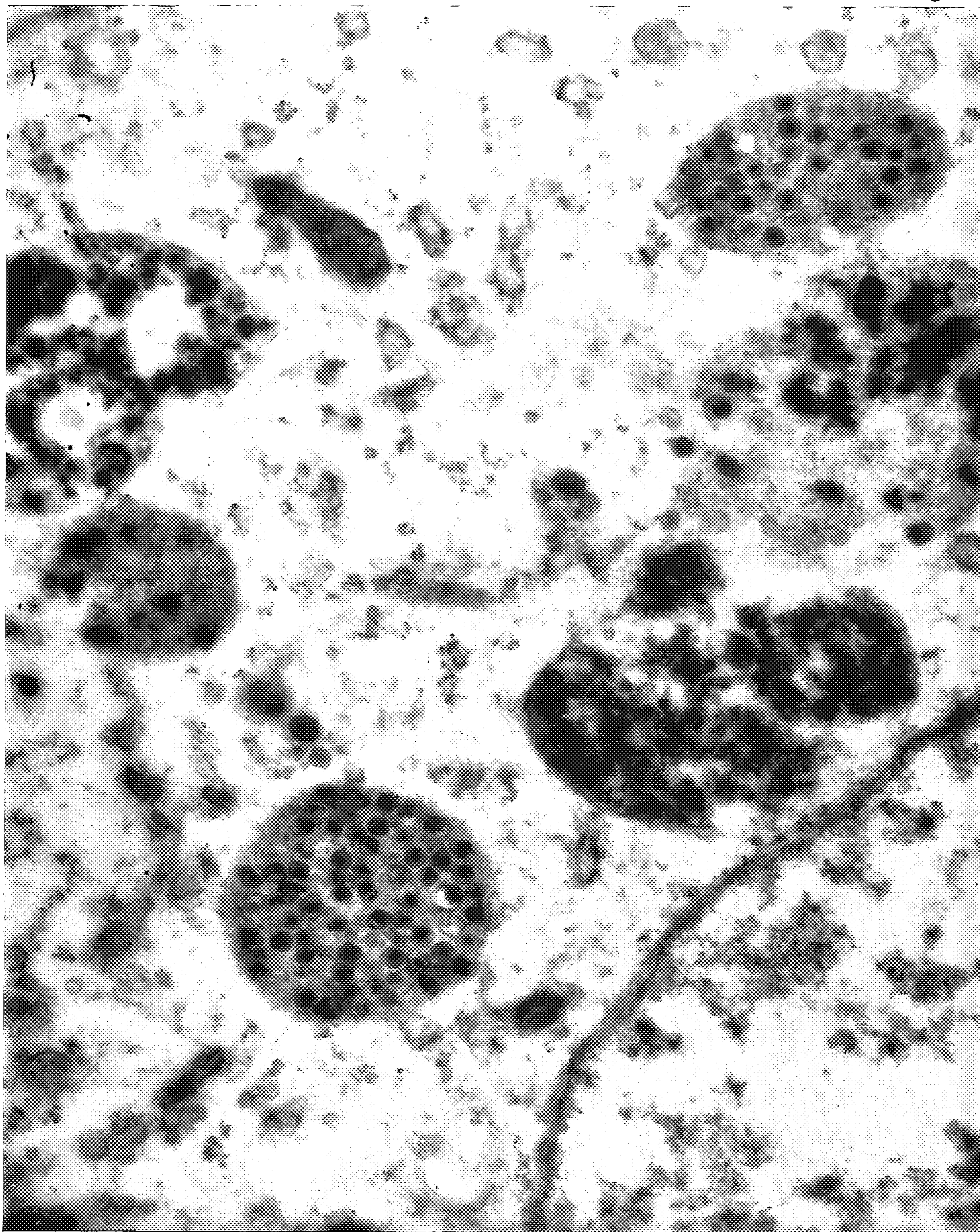


Fig. 2.

Fig. 3.

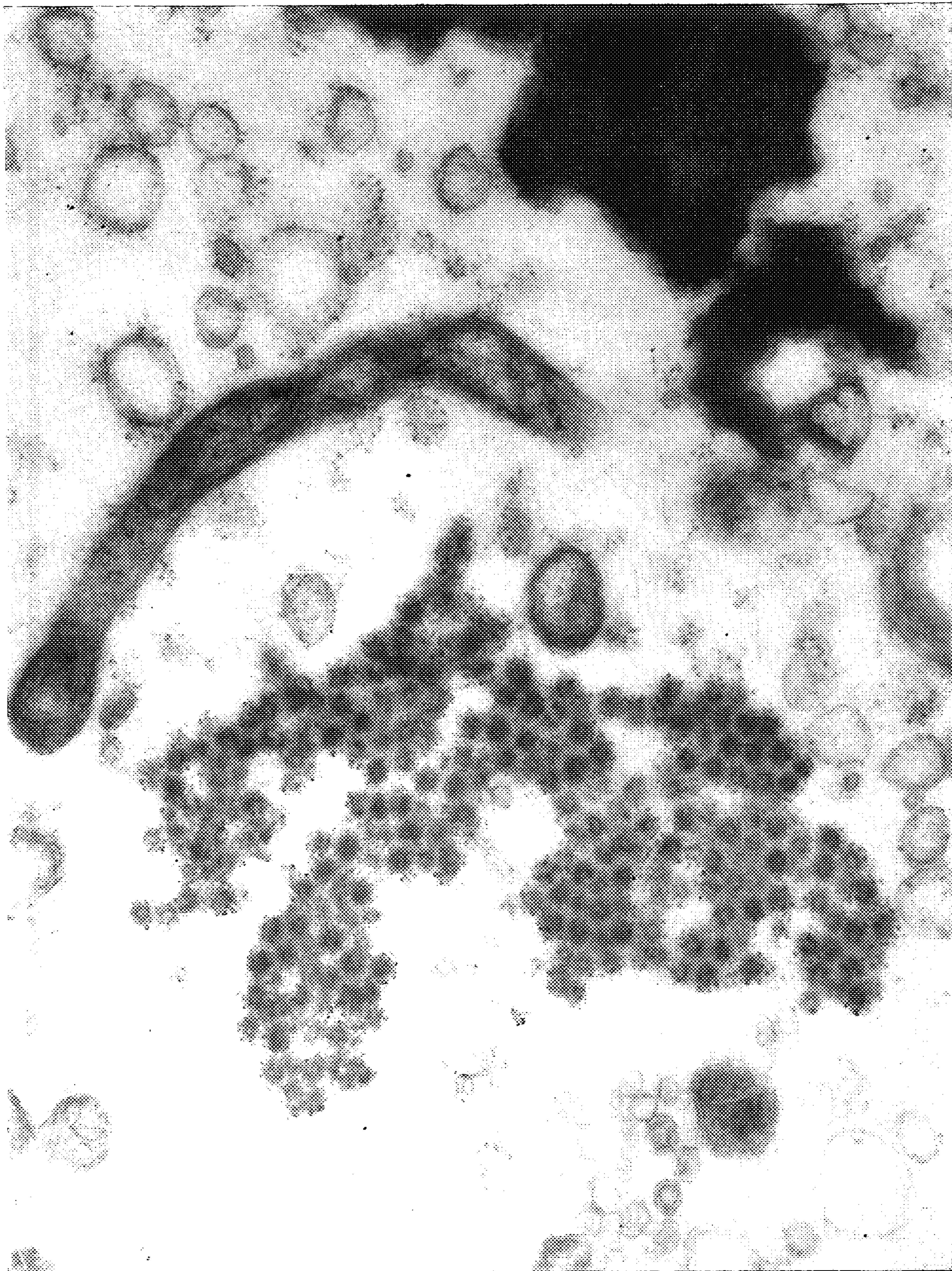
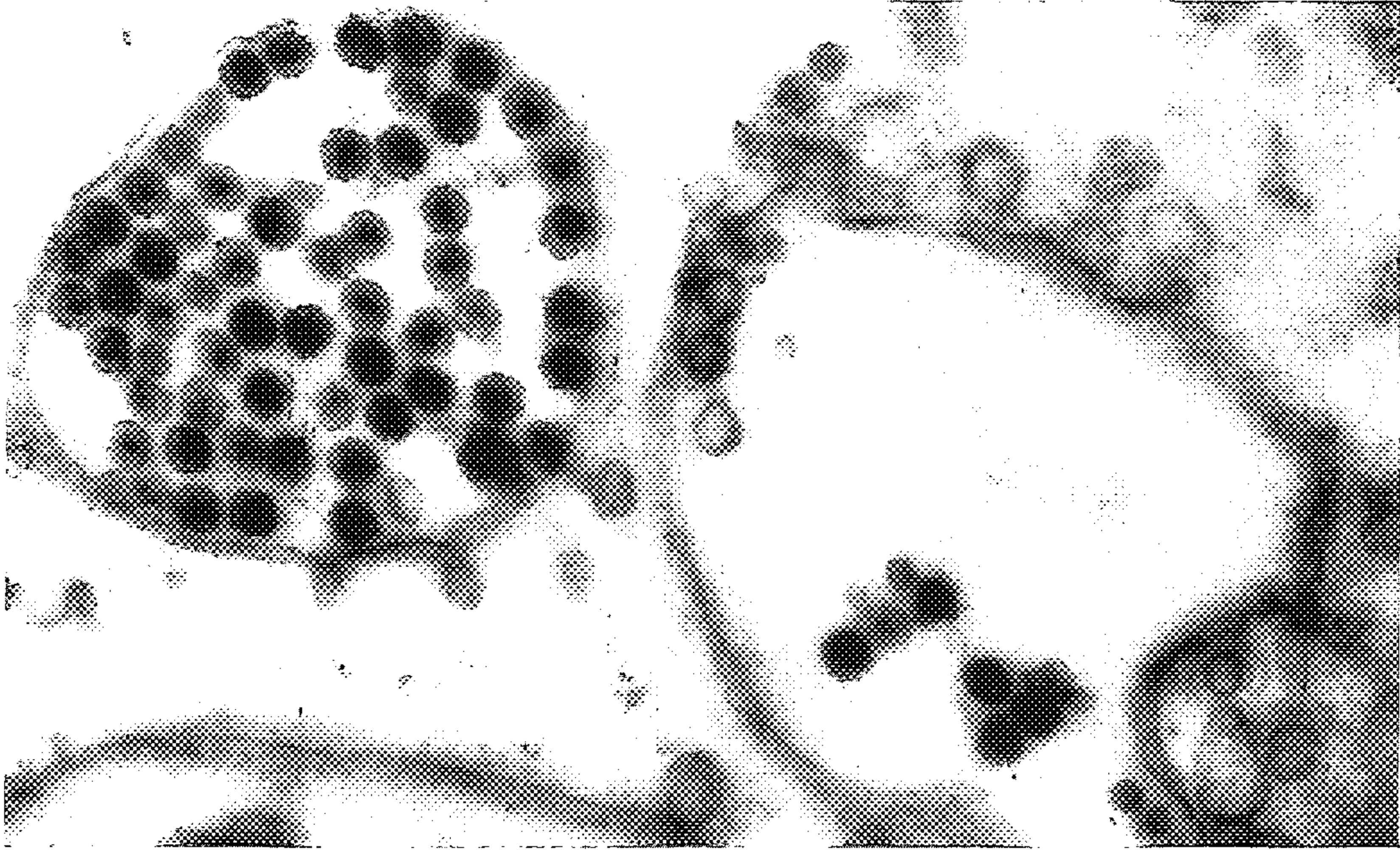


Fig. 3.



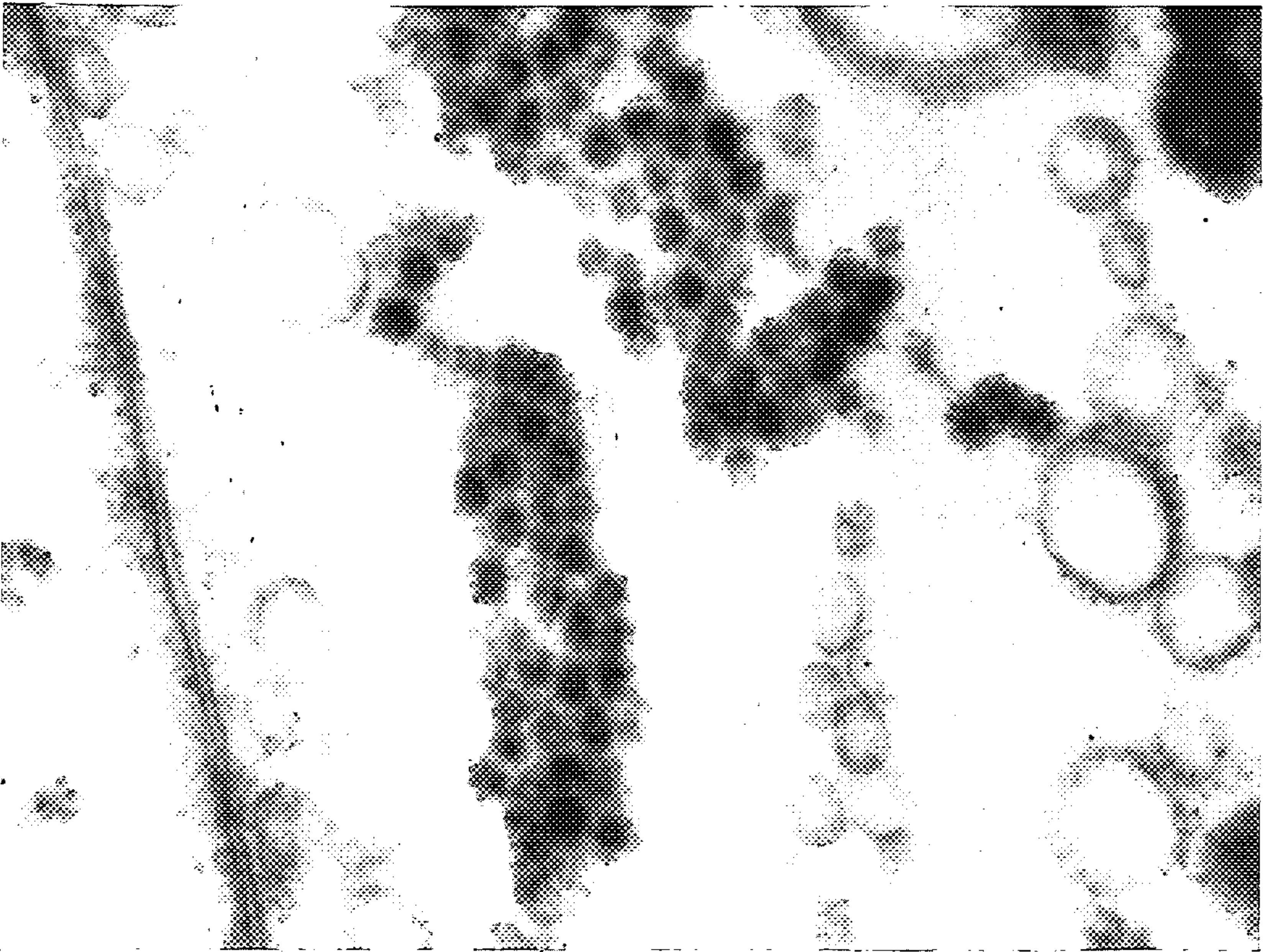


Fig. 4.

Fig. 3. — Les particules intra-cytoplasmiques décelées dans ces cultures. Remarquer les granules de ribonucléoprotéines qui entourent la fine membrane externe et forment une sorte de substance matricielle entre les particules. (G × 60 000).

Fig. 4. — Montage des deux variétés de particules extra-cytoplasmiques (*haut*) et intra-cytoplasmiques (*bas*) pour mieux mettre en évidence leurs différences ultrastructurales. (G × 60 000).

vacuolaires comme dans les tumeurs. Elles peuvent apparaître au sein de formations denses arrondies évoquant une substance matricielle (*fig.* 2).

Pour la première fois ces aspects observés dans des cellules de sarcome de Rous suggèrent qu'il peut s'agir de véritables « centres de formation » ainsi que semblent le démontrer des arguments valables dans le cas de la myéloblastose aviaire ([10]).

A côté de cet aspect illustré par la figure 2, la culture de tissus a permis de mettre en évidence d'autres particules *indiscutablement intracytoplasmiques* (*fig.* 3 et 4, *bas*). Celles-ci avaient déjà été signalées ([3]) dans les tumeurs *in vivo* où les conditions d'examen n'avaient pu permettre de les distinguer nettement. Leur aspect est totalement différent de celui de la particule décrite jusqu'à présent dans le sarcome de Rous. Elle possède un nucléoïde proportionnellement beaucoup plus développé (33 mμ environ) moins dense et est cernée d'une seule membrane très fine et très proche du nucléoïde de sorte que l'ensemble mesure 44 mμ environ. Cette membrane *est toujours auréolée de granules de ribonucléoprotéine* disposés en couronne.

Quel est le rapport entre cette nouvelle variété de particule intracytoplasmique, les éventuels « centres de formation » qui viennent d'être décrits et la particule extracytoplasmique ?

Quelle est la place de chacun de ces éléments dans un cycle qui aboutit sans doute à la formation de particule « classique ? »

Ce sont des questions que nous espérons résoudre maintenant que pour la première fois, grâce à la culture de tissus combinée à la microscopie électronique, nous pouvons déceler de nouveaux aspects morphologiques dans un système de cellules de sarcome de Rous où le nombre de particules-virus a pu être prodigieusement accru.

(1) Ce travail a été effectué avec l'aide du Grant n° C 4602 du United States Public Health Service.

(2) W. H. Gaylord, *Cancer Res.*, 15, 1955, p. 80-83.

(3) M. A. Epstein, *Brit. J. Cancer.*, 10, 1956, p. 33-48.

(4) W. Bernhard, C. Oberling et P. Vigier, *Bull. Cancer.*, 43, 1956, p. 407-422.

(5) F. Haguenau, A. J. Dalton et J. B. Moloney, *J. Nat. Cancer. Inst.*, 20, 1958, p. 633-641.

(6) H. Rubin, *Virology*, 1, 1955, p. 445-475.

(7) P. Vigier et A. Golde, *Virology*, 8, 1959, p. 60-79.

(8) G. O. Gey et F. B. Bang, *Trans. N. Y. Acad. Sc.*, 14, 1951, p. 15-24.

(9) H. L. Febvre et L. Benedetti, *Bull. Cancer.*, 45, 1958, p. 434-444.

(10) R. A. Bonar, D. F. Parsons, G. S. Beaudreau, C. Becker et J. W. Beard, *J. Nat. Cancer. Inst.*, 23, 1959, p. 199-210.

(*Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine, Laboratoire de Médecine expérimentale du Collège de France, Paris.*)

VIROLOGIE. — *Transmission du virus de la mosaïque du tabac par le puceron du fraisier*, Passerina fragæfolii *Cock*. Note (*) de MM. **Pierre Cornuet** et **Jean-Claude Morand**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le virus de la mosaïque du tabac a été transmis de fraisier à fraisier par le *Passerina fragæfolii* Cock., puceron du fraisier; la transmission du fraisier au tabac et du tabac et de la tomate au tabac semble aussi possible.

Le virus de la mosaïque du tabac est certainement le virus phytopathogène le plus étudié. L'impossibilité de le transmettre autrement que par une inoculation mécanique était une notion classique de virologie. En 1952, Walters ([3]) montrait que les seuls insectes capables de transmettre expérimentalement le virus de la mosaïque du tabac étaient de grosses sauterelles du genre *Melanoplus* qui, en fait, réalisaient une transmission purement mécanique grâce à la contamination de leurs pièces buccales. On ne connaissait donc aucun insecte vecteur parmi les aphididæ qui sont responsables de la dissémination de la majeure partie des maladies à virus des plantes.

A la suite de la mise au point d'une méthode ([1]) permettant d'extraire et d'obtenir en suspension stable certains virus affectant les fraisiers, nous avons pu constater que des plants de fraisier cultivés étaient infectés par le virus de la mosaïque du tabac. D'autre part, nous retrouvions ce virus sur des fraisiers des bois (*Fragaria vesca*) ayant servi à indexer ces plantes. Il apparaissait donc évident qu'un vecteur avait réalisé cette inoculation et il était normal de supposer qu'il s'agissait précisément de celui qui avait été utilisé pour effectuer l'indexage : le *Passerina fragæfolii* Cock., puceron du fraisier.

On élève les *Passerina fragæfolii* sur des *Fragaria vesca* sains; à l'origine ces insectes sont donc dénués de pouvoir infectieux. Dans le cas de la transmission de fraisier à fraisier ou de fraisier à tabac, on effectue le transport des pucerons par les méthodes habituelles, l'éventuel contact du pinceau avec les feuilles des fraisiers infectés ne permet, en aucun cas, de réaliser une inoculation mécanique. On a pu vérifier plusieurs fois que le jus provenant de la feuille et, même seulement, des poils épidermiques du fraisier était un puissant dénaturant des virus. Dans le cas de la transmission expérimentale de tabac ou de tomate infectée au tabac, les pucerons sont manipulés avec deux pinceaux successifs afin de diminuer les risques de contamination mécanique.

Un mois et demi après l'inoculation, on prélève quelques feuilles sur les tabacs n'ayant pas présenté de symptômes précis et après broyage, on réalise une inoculation mécanique sur le *Nicotiana glutinosa* et sur le *Nicotiana tabacum.*

Le *Passerina fragæfolii* ne se maintient pas plus de quelques heures sur le tabac, la seule transmission naturelle qui, par ailleurs, présente un intérêt pratique est celle qu'il réalise du fraisier au fraisier. Des essais portés sur le tableau on peut conclure que le virus de la mosaïque du tabac est transmis radicalement du fraisier au fraisier, le mode étant vraisemblablement celui des virus non persistants.

TABLEAU DES ESSAIS DE TRANSMISSION.

| Plante source de virus. | Durée du séjour sur la plante source. | Plante à infecter. | Nombre de pucerons ayant servi à l'infection. | Durée du séjour sur la plante à infecter. | Symptôme. | Résultat de l'indexage sur *N. glutinosa* ou *N. tabacum*. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Fragaria* sp. var. Sannier. | 10 jours | *F. vesca* 5 | 15 | 8 jours | Nervures rouges | + |
| | 10 » | *F. vesca* 11 | 15 | 8 » | | + |
| *Fragaria vesca* 5. | 8 » | *F. vesca* | 15 | 10 » | | + |
| *Fragaria vesca* 11. | 8 » | *F. vesca* | 15 | 10 » | | + |
| *Fragaria* sp. var. Sannier. | 2 h | *N. tabacum* var. *Samsun* | 10 | 5 à 6 h | Léger vein banding | + |
| | 2 » | *N. tabacum* var. *Xanthi* | 10 | 5 à 6 » | Vein clearing très léger | + |
| | 6 » | *N. tabacum* var. *Samsun* | 10 | 5 à 6 » | | — |
| | 6 » | *N. tabacum* var. *Xanthi* | 10 | 5 à 6 » | | + |
| | 2 jours | *N. tabacum* var. *Samsun* | 10 | 5 à 6 » | Vein clearing Vein banding | — |
| | 2 » | *N. tabacum* var. *Xanthi* | 10 | 5 à 6 » | Vein clearing | — |
| *Fragaria vesca.* | 2 » | *N. glutinosa* | 20 | 5 à 6 » | - | — |
| | 2 » | *N. tabacum* var. *Samsun* | 20 | 5 à 6 » | Mosaïque | + |
| | 2 » | *N. tabacum* var. *Samsun* | 20 | 5 à 6 » | Vein banding | — |
| *Lycopersicum esculentum* | 2 h | *N. glutinosa* | 20 | 4 à 5 » | - | — |
| | 2 » | *N. tabacum* var. *Samsun* | 20 | 4 à 5 » | Vein clearing | + |
| | 2 » | *N. tabacum* var. *Samsun* | 20 | 4 à 5 » | Mosaïque | + |
| *Nicotiana tabacum.* | 2 » | *N. glutinosa* | 20 | 4 à 5 » | - | — |
| | 2 » | *N. tabacum* var. *Samsun* | 20 | 4 à 5 » | - | — |
| | 2 » | *N. tabacum* var. *Samsun* | 20 | 4 à 5 » | Mosaïque | + |

Dans le cas où la plante, source de virus, était un fraisier, aucun des 200 *Passerina fragæfolii* n'a permis d'obtenir de lésion locale sur le *Nicotiana glutinosa* ni sur le *Nicotiana tabacum* variété « Xanthi »; par contre, un certain nombre d'infections ont été réalisées sur des *Nicotiana tabacum* variété « Samsun ». Il ne semble pas qu'on puisse considérer ces

infections comme d'accidentelles contaminations mécaniques car il est absolument impossible de les réaliser sciemment. Chez ces plantes l'invasion par le virus a été très lente puisque après 45 jours elles n'avaient manifesté pratiquement aucun symptôme.

Un des points les plus curieux a été de retrouver le virus de la mosaïque du tabac en infection systémique chez des *Nicotiana tabacum* variété « Xanthi » bien que ceux-ci n'aient jamais présenté de réactions nécrotiques locales. Certaines feuilles de ces plantes détachées puis réinoculées mécaniquement avec la même souche de virus de la mosaïque du tabac n'avaient nullement perdu leur potentiel de réaction et développaient de nombreuses lésions locales. Il apparaîtrait ainsi que l'inoculation mécanique sur l'épiderme se réalise selon un processus différent de l'inoculation intraparenchyme réalisée par le puceron. Cette observation peut être rapprochée d'une constatation équivalente faite par Jeener en 1955 (2).

Enfin, dans le dernier cas, la transmission entre Solanacées sensibles (Tabac, Tomate) n'a absolument aucune chance de se produire naturellement par l'intermédiaire de ce puceron puisque l'insecte ne survit pas plus d'une dizaine d'heures. D'autre part, malgré les précautions prises, il est impossible de certifier qu'il n'y a pas eu inoculation mécanique.

(*) Séance du 22 février 1960.

(1) P. Cornuet et J.-C. Morand, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1583.

(2) R. Jeener et C. Van Rysselberge, *Biochim. Biophys. Acta*, 5, n° 17, 1955, p. 233.

(3) H. J. Walters, *Phytopathology*, 42, 1952, p. 355-362.

(*Station Centrale de Pathologie Végétale, I. N. R. A, Versailles*).

SÉROLOGIE. — *Inhibition de l'histaminopexie sérique par la 5-hydroxytryptamine.* Note de Mme **Nathalie Flavian** et M. **Jean-Louis Parrot**, présentée par M. Léon Binet.

Il est possible d'inhiber l'histaminopexie du sérum humain par la 5-hydroxytryptamine. Ce phénomène s'explique vraisemblablement par une inhibition compétitive. Il semble donc que la 5-hydroxytryptamine se fixe comme l'histamine sur la plasmapexine I.

Le sérum humain normal est capable de fixer *in vitro* une partie de l'histamine qui lui est ajoutée et ce phénomène a été étudié sous le nom de pouvoir histaminopexique (1). La plasmapexine I, protéide responsable de cette captation, constitue une très faible fraction, représentant au plus 5 ‰ des γ-globulines (2). Le sérum d'un sujet allergique est dépourvu de pouvoir histaminopexique (1).

Le même protéide est également capable de fixer *in vitro* l'histidine et la putrescine (3). Il a été plus récemment constaté que le sérum humain normal capte également la 5-hydroxytryptamine (4). L'étude de quelques sérums de sujets allergiques a montré l'absence de cette dernière propriété (4).

La question se posait donc de savoir si la 5-hydroxytryptamine ne se fixe pas, elle aussi, sur la plasmapexine I. Nous avons alors cherché si l'histaminopexie sérique ne se trouve pas diminuée par l'addition de 5-hydroxytryptamine aux lots d'expériences.

*Technique.* — Nous avons évalué l'histaminopexie de divers sérums humains, après une dialyse de 24 h, selon la technique pharmacologique habituelle sur l'iléon de Cobaye (5).

Les lots d'expérience contiennent le sérum dilué à 5 % et du dichlorhydrate d'histamine à la concentration de $0,5.10^{-6}$. Les prises d'essai sont de 0,5 ml. La concentration de dichlorhydrate d'histamine dans le bain de l'organe isolé est finalement de l'ordre de $2,5.10^{-8}$.

Nous avons voulu utiliser des concentrations de 5-hydroxytryptamine qui soient trop faibles pour exercer la moindre action pharmacologique et, à cette fin, nous avons déterminé la concentration liminaire de 5-hydroxytryptamine : celle-ci est comprise entre $0,5.10^{-9}$ et $0,5.10^{-8}$ (6) dans le bain de l'organe sur le test choisi à savoir l'iléon terminal de Cobaye baignant dans du liquide de Tyrode.

*Résultats.* — La sérotonine est capable de s'opposer totalement ou partiellement à l'histaminopexie (tableau I et *fig.* 1 *a*). Pour ces essais nous avons choisi des concentrations de sérotonine qui n'exerçaient aucune action pharmacologique sur l'iléon du Cobaye. Nous nous sommes assurés

en outre que ce produit à ces concentrations ne modifie pas, en l'absence de sérum, l'activité de l'histamine (*fig.* 1 *b*).

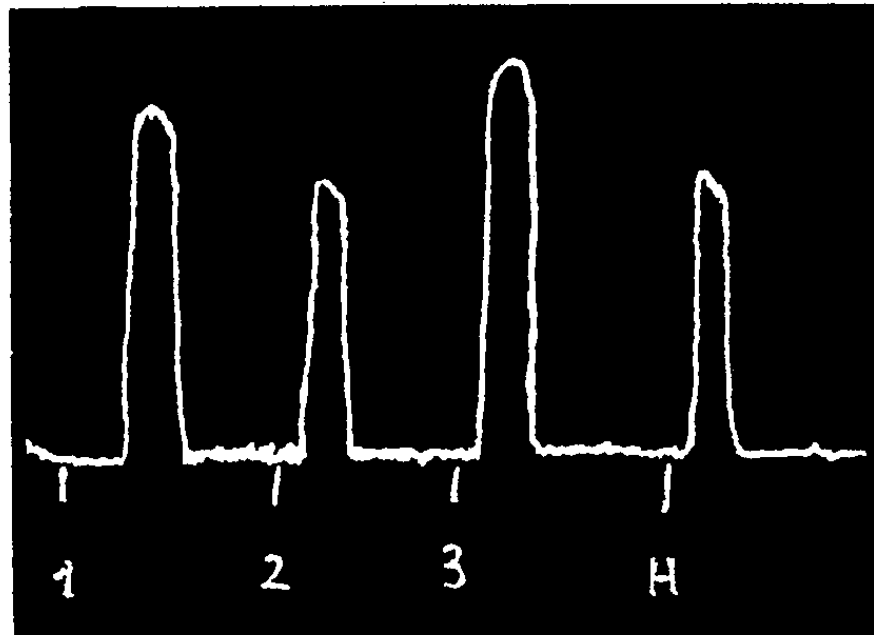



Fig. 1 *a*. — Inhibition compétitive de l'histaminopexie par la 5-hydroxytryptamine. Chaque lot a été essayé sur l'iléon de Cobaye sous un volume de 0,5 ml (volume approximatif du bain, 10 ml). Composition des lots (ml) :

| | Lot 1. | Lot 2. | Lot 3. |
|---|---|---|---|
| Sérum humain normal | 0 | 0,5 | 0,5 |
| Dichlorhydrate d'histamine (10 μg/ml) | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| 5-hydroxytryptamine (4 μg/ml) | 0 | 0 | 0,5 |
| Liquide de Tyrode | 9,5 | 9 | 8,5 |

A la fin de cet essai on a fait agir l'histamine en H à une concentration qui répond aux 8/10[e] de la concentration du lot 1. Ce sérum exerce donc une histaminopexie de 20 %. Et l'action du lot 3 montre qu'elle est totalement supprimée en présence de sulfate double de 5-hydroxytryptamine et de créatinine.

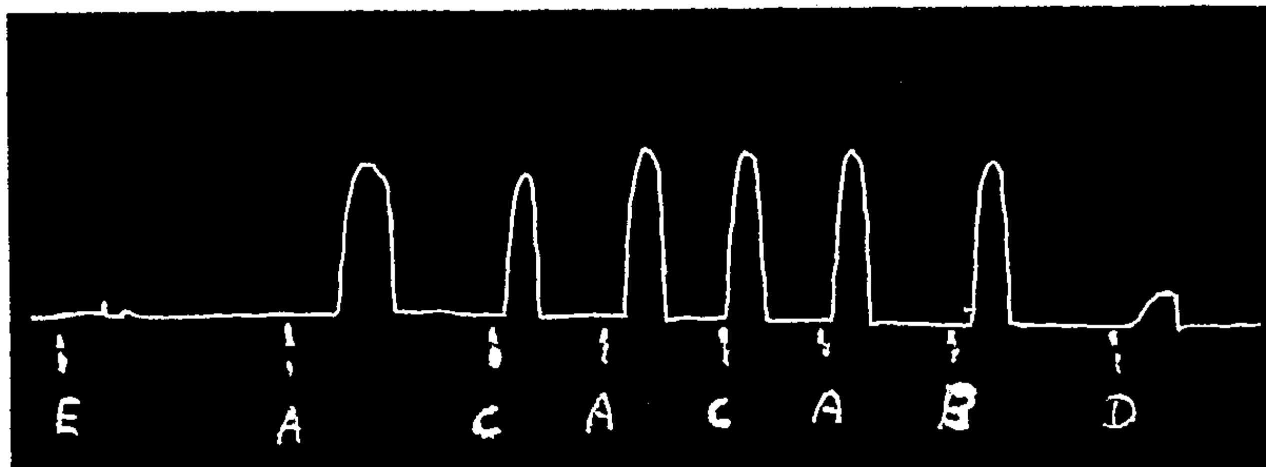



Fig. 1 *b*. — Choix d'une concentration de 5-hydroxytryptamine incapable d'augmenter par elle-même l'action de l'histamine.

| | A. | B. | C. | D. | E. |
|---|---|---|---|---|---|
| Dichlorhydrate d'histamine (10 μg/ml) | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0 | 0 |
| 5-hydroxytryptamine (4 μg/ml) | 0 | 0,5 | 0,05 | 0,5 | 0,05 |
| Tyrode | 9,5 | 9,0 | 9,45 | 9 | 9,95 |

L'action compétitive est le fait de la 5-hydroxytryptamine. Le chlorhydrate de créatinine en effet à des concentrations équivalentes à celles de la sérotonine n'exerce aucune inhibition de l'histaminopexie.

TABLEAU I.

*Histaminopexie de sérums humains évaluée en pourcentage par la méthode pharmacologique.*

| En l'absence de 5-hydroxytryptamine. | En présence de 5-hydroxytryptamine. | En l'absence de 5-hydroxytryptamine. | En présence de 5-hydroxytryptamine. |
|---|---|---|---|
| 10 | 5 | 35 | 15 |
| 20 | 0 | 40 | 0 |
| 25 | 5 | 40 | 10 |
| 25 | 0 | 40 | 25 |

On peut donc conclure que la 5-hydroxytryptamine en se fixant sur la plasmapexine I inhibe par compétition la captation de l'histamine.

(1) J.-L. PARROT, D. A. URQUIA et CL. LABORDE, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1045; J.-L. PARROT et CL. LABORDE, *Presse Médicale*, 61, n° 63, 1953, p. 1267-1269.

(2) CL. LABORDE, J.-L. PARROT et G. SANDOR, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 369; CL. LABORDE, M. MORDELET-DAMBRINE, J.-L. PARROT et G. SANDOR, 21e *International Congress of Physiological Sciences*, 9-15 août 1959, Abstr. of Communications, p. 156.

(3) J.-L. PARROT et CL. LABORDE, *Ciba Foundation Symposium on histamine*, London, J. et A. Churchill, 1, 1955, p. 52-56.

(4) J.-L. PARROT et N. FLAVIAN, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 463.

(5) CL. LABORDE, J.-L. PARROT et D. A. URQUIA, *Presse Médicale*, 61, n° 57, 1953, p. 1151-1152.

(6) Nous avons utilisé le sulfate double de 5-hydroxytryptamine et de créatinine. Les concentrations indiquées dans le texte ont été calculées pour la 5-hydroxytryptamine.

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.

## *ERRATUM.*

(*Comptes rendus* du 3 août 1959.)

Note présentée le 27 juillet 1959, de MM. *André Laurent* et *Claude Rérat*, Étude sur la structure du chlorhydrate d'O-méthylhydroxylamine :

Page 724, 1re ligne du titre, *au lieu de* chlorhydrate d'ortho-méthylhydroxylamine, *lire* chlorhydrate d'O-méthylhydroxylamine.